

WO02055469

Publication Title:

Continuous process for the production and purification of (meth) acrylic acid

Abstract:

The invention relates to a process for the purification of (meth)acrylic acid in a process stage that comprises the following process steps: a) (meth)acrylic acid is crystallised out from a mother liquor; b) crystallised (meth)acrylic acid is separated from the mother liquor; c) at least part of the separated (meth)acrylic acid crystals are melted; d) the melted part is at least partially recycled to the step a) or step b). The process according to the invention, the apparatus suitable for implementing the process, and the use of the apparatus according to the invention for the production of (meth)acrylic acid are characterised by a high purity of the thereby obtainable (meth)acrylic acid as well as by a high efficiency with regard to the achievable yield and necessary energy requirement.

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. Juli 2002 (18.07.2002)

PCT

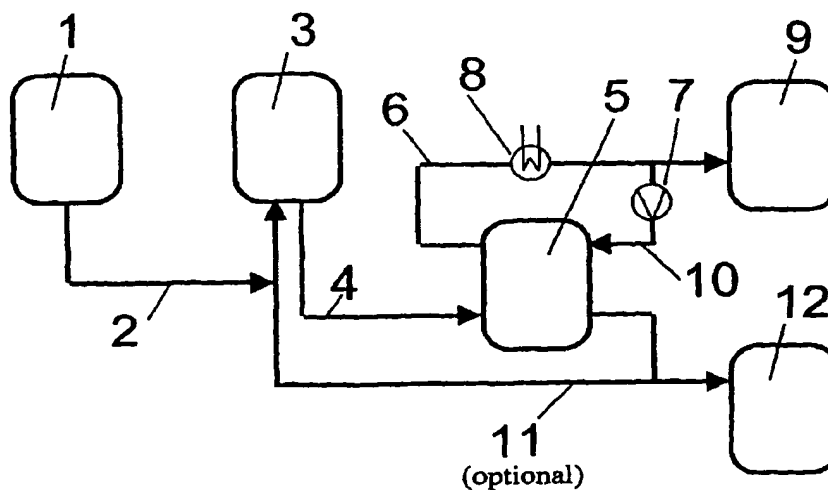
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/055469 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 51/43, B01D 3/00 (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NORDHOFF, Stefan [DE/DE]; Verdistr. 13, 45657 Recklinghausen (DE). KOBUS, Axel [DE/DE]; Gräfin-Imma-Str. 119, 44797 Bochum (DE). GROSS, Stefan [DE/DE]; Kreuze 44, 63505 Langenselbold (DE). LAUSCH, Hans-Rolf [DE/DE]; Taunusring 72, 63755 Alzenau (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/00266
- (22) Internationales Anmeldedatum: 14. Januar 2002 (14.01.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
101 01 160.1 12. Januar 2001 (12.01.2001) DE
101 49 353.3 6. Oktober 2001 (06.10.2001) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): DEGUSSA AG [DE/DE]; Bennigsen-Platz 1, 40474 Düsseldorf (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: CONTINUOUS METHOD FOR THE PRODUCTION AND PURIFICATION OF (METH)ACRYLIC ACID

(54) Bezeichnung: KONTINUIERLICHES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG UND AUFREINIGUNG VON (METH)ACRYLSÄURE



(57) Abstract: The invention relates to a method for the purification of (meth)acrylic acid comprising a stage which consists of the following steps a) (meth) acrylic acid is crystallized from a mother liquor; b) crystallized (meth) acrylic acid is separated from the mother liquor; c) at least one part of the separated (meth)acrylic acid crystals is melted; d) the melted part is at least partially returned to step a) or b). The inventive method, the device suitable for carrying out said method and the use of the inventive device for the production of (meth) acrylic acid are characterized by the high purity of the (meth) acrylic acid thus obtained, and high efficiency with regard to the desired yield and amount of energy required.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 02/055469 A1



SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufreinigung von (Meth) Acrylsäure mit einer Verfahrensstufe, welche folgende verfahrensschritte umfasst: a) (Meth) Acrylsäure wird aus einer Mutterlauge auskristallisiert; b) kristallisierte (Meth) Acrylsäure wird von der Mutterlauge abgetrennt; c) zumindest ein Teil der abgetrennten (Meth) Acrylsäurekristalle wird aufgeschmolzen; d) der aufgeschmolzene Teil wird dem Schritt a) oder dem Schritt b) zumindest teilweise zurückgeführt. Das erfindungsgemäße Verfahren, die zur Durchführung geeignete Vorrichtung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Herstellung von (Meth) Acrylsäure zeichnen sich aus durch eine hohe Reinheit der so erhältlichen (Meth) Acrylsäure sowie durch eine hohe Effizienz hinsichtlich der erzielbaren Ausbeute und des erforderlichen Energiebedarfs.

Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung und Aufreinigung von (Meth)Acrylsäure

Die vorliegende Erfindung ist auf ein Verfahren zur Herstellung von sehr reiner (Meth)Acrylsäure, eine Vorrichtung zur Herstellung von sehr reiner (Meth)Acrylsäure, (Meth)Acrylsäure, erhältlich aus diesem Verfahren, deren Verwendung und diese beinhaltende Stoffe, sowie die Verwendung der Vorrichtung zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure gerichtet. Insbesondere besteht das Verfahren aus zwei Verfahrensschritten, die im einzelnen das Kristallisieren und Waschen der kristallisierten (Meth)Acrylsäure umfassen.

„(Meth)Acrylsäure“ wird in diesem Text für die Verbindungen mit dem Nomenklaturnamen „Methacrylsäure“ und „Acrylsäure“ verwendet. Von beiden Verbindung ist die Acrylsäure bevorzugt.

Die Aufarbeitung von (Meth)Acrylsäure zu Reinheiten von bis zu >99,9 Gew.-% ist für deren Einsatz in Polymeren häufig erwünscht. So wird beispielsweise im Hygienebereich im Falle von Superabsorbern auf Basis von Polyacrylaten gefordert, dass bestimmte Nebenprodukte nur unterhalb der Nachweisgrenze vorhanden sein dürfen.

Als eine Alternative zur Herstellung von hochreinen organischen Substanzen ist die Kristallisation zu nennen. Technisch kommen dabei insbesondere zwei Verfahren zur Anwendung, die Suspensionskristallisation und die Schichtkristallisation (Wintermantel et al., Chem. Ing. Tech. 1991, 63, 881-891; Steiner et al, Chem. Ing. Tech. 1985, 57, 91-102).

Oft reicht allerdings eine Kristallisation alleine nicht aus, um Nebenprodukte hinreichend gut aus oder von den

Kristallen zu entfernen, da Mikroeinschlüsse von Mutterlaugen oder Einbau von Verunreinigungen an Kristallfehlstellen etc. unter endlichen Kristallwachstumsbedingungen nicht auszuschließen sind. Auch das Anhaften von Mutterlauge auf dem Kristall kann die Reinheit der Produkte verschlechtern.

Aus diesem Grund werden die erzeugten Kristalle häufig nach der Trennung von der Mutterlauge mit Waschflüssigkeiten gewaschen und/oder die Kristalle werden einem Schwitzprozeß unterzogen, bei dem Verunreinigungen jeglicher Art ggf. abgereichert werden können.

Kontinuierlich kann ein solcher Prozeß in sogenannten Waschkolonnen durchgeführt werden. Eine Übersicht bietet hier die Dissertation von Poschmann (Zur Suspensionskristallisation organischer Schmelzen und Nachbehandlung der Kristalle durch Schwitzen und Waschen, Diss. Uni. Bremen, Shaker Verlag, Aachen 1996).

Die EP0616998 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von >99,9 Gew.-%iger Acrylsäure ausgehend von vorgereinigtem Produkt mit einem Acrylsäuregehalt von 97,771 Gew.-%. Der Reinigungseffekt wird durch ein Zusammenwirken von dynamischen und statischen Kristallisationsverfahren erreicht. Als finales Kristallisationsorgan findet hier eine sogenannte Fallfilmkristallisation Anwendung. Das Betreiben einer derartigen Anlage ist nur diskontinuierlich möglich und bedingt durch die vielen Prozeßzyklen, die zum Erhalt der entsprechenden Reinheiten notwendig sind, einen hohen apparativen wie logistischen Aufwand und einen vergleichsweise hohen Energieaufwand.

Aus WO99/14181 ist bekannt, Roh-(Meth)Acrylsäure zur Reinigung in einem ersten Schritt zu kristallisieren und in einem zweiten Schritt ggf. mittels Waschkolonnen aufzuarbeiten. Das dort offenbarte Verfahren geht direkt von den Kondensationsprodukten der katalytischen Gasphasenoxidation zur Erzeugung von (Meth)Acrylsäure aus. Bei diesem Verfahren wird beschrieben, dass die nach dem Waschen und Abtren-

nen der Kristalle entstehende Mutterlauge in die Kondensationsstufe zurückgeführt wird. Mittels dieses Verfahrens erhielt man aus 90,972 Gew.-%iger Acrylsäure ein Produkt mit einer Reinheit von 98,8816 Gew.-%. Dies ist für manche
5 technischen Anwendungen jedoch nicht ausreichend. So bildet gerade der Gehalt an Inhibitoren und Aldehyden in der reinen (Meth)Acrylsäure eine kritische Größe, die bei Überschreitung z.B. in den nachgeschalteten Polymerisationsverfahren für Nachteile sorgt.

10 Von Nienrood et al. wurde beschrieben, dass Acrylsäure durch Suspensionskristallisation und anschließende Behandlung in einer hydraulischen Waschkolonne gut aufgereinigt werden kann (sogenanntes TNO-Verfahren; Proc. Bremer International Workshop on Industrial Crystallization, Bremen,
15 1994, Hrsg.: J. Ulrich, S.4-11; Purification Potential of Suspension Growth Melt Crystallization, Proc. 4th International Workshop on Crystal Growth of Organic Materials, Bremen, 1997, Hrsg.: J. Ulrich, Aachen Shaker Verlag, S.139-145). Die bei diesen Untersuchungen eingesetzte Acrylsäure wurde von Aldrich bezogen und hatte eine Reinheit
20 von 99,75 Gew.-%. Sie ließ sich mittels dieses Verfahrens auf eine Reinheit von 99,97 Gew.-% aufreinigen. Nicht offenbart wurde jedoch der Einsatz von Acrylsäure mit geringeren Reinheiten.

25

Allgemein liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zu Grunde, die sich aus dem Stand der Technik ergebenden Nachteile durch die Bereitstellung geeigneter technischer Lehren zu überwinden.

30

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war deshalb die Angabe eines Verfahrens zur Erzeugung hochreiner (Meth)Acrylsäure aus einem verunreinigten Roh-(Meth)Acrylsäurestrom aus ei-

5 nem Verfahren zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure. Dabei sollte das Verfahren im technischen Maßstab gut anwendbar und deshalb vom ökonomischen wie ökologischen Standpunkt den Verfahren des Standes der Technik überlegen sein. Insbesondere sind in diesem Zusammenhang ein hervorragendes Aufreinigungsvermögen, bei Einhaltung hoher ökologischer und ökonomischer Anforderungen zu nennen.

10 Zudem lag eine weitere der Erfindung zu Grunde liegende Aufgabe darin, eine Vorrichtung zur Erzeugung hochreiner (Meth)Acrylsäure zur Verfügung zu stellen, die eine Aufreinigung von verunreinigter (Meth)Acrylsäure zu höchster Reinheit bei einem geringen Energieaufwand und störungsfreien und umweltschonenden Betrieb ermöglicht.

15

Ferner lag der Erfindung die Aufgabe zu Grunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Verfügung zu stellen, wobei bei der Herstellung und insbesondere bei der Aufreinigung von (Meth)Acrylsäure die Gefahr, dass es zu unkontrollierter Polymerisation von (Meth)Acrylsäure kommt, verringert wird.

20

Schließlich war es Aufgabe, eine weitere Verwendung der Vorrichtung zur Herstellung der (Meth)Acrylsäure bzw. eine ihrer Komponenten anzugeben.

25

Diese Aufgaben werden gelöst durch ein Verfahren mit den Merkmalen gemäß Anspruch 1; durch eine Vorrichtung mit den Merkmalen gemäß Anspruch 8; durch eine (Meth)Acrylsäure mit den Merkmalen gemäß Anspruch 13; durch Fasern, Formkörper, Filme, Schäume, superabsorbierenden Polymere oder Hygieneartikel gemäß Anspruch 14; durch eine Verwendung mit den

30

5 Merkmalen gemäß Anspruch 15; und durch eine Verwendung mit den Merkmalen gemäß Anspruch 16. Weitere vorteilhafte Ausführungsformen und Weiterbildungen sind Gegenstand der jeweils abhängigen Ansprüche, die jeweils einzeln angewandt oder beliebig mit einander kombiniert werden können.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Aufreinigung von (Meth)Acrylsäure enthält eine Verfahrensstufe, welche folgende Verfahrensschritte umfasst:

- 10 a) (Meth)Acrylsäure wird aus einer Mutterlauge auskristallisiert;
- b) kristallisierte (Meth)Acrylsäure wird von der Mutterlauge abgetrennt;
- c) zumindest ein Teil der abgetrennten (Meth)Acrylsäurekristalle wird aufgeschmolzen; und
- 15 d) der aufgeschmolzene Teil wird dem Schritt a) oder dem Schritt b) zumindest teilweise zurückgeführt.

20 Mit diesem Verfahren gelangt man in überraschender Weise, dafür aber nicht minder vorteilhaft, zu hoch reinen Produkten, die sich auch für den Einsatz in Polymeren, z.B. für den Hygienebereich, eignen.

Das Verfahren arbeitet vorzugsweise kontinuierlich. Zur Abtrennung der (Meth)Acrylsäure von der Mutterlauge wird vorteilhafterweise eine Waschkolonne verwendet. Dazu weist die
25 Waschkolonne einen Trennbereich auf, in dem die (Meth)Acrylsäurekristalle gewaschen werden. Für den erfolgreichen Betrieb einer Waschkolonne ist es vorteilhaft, dass die zu waschenden Kristalle hart genug sind und eine bestimmte enge Größenverteilung aufweisen, um eine entsprechende Porosität und Stabilität des entstehenden gepackten
30 oder ungepackten Filterbettes zu gewährleisten. Dass

(Meth)Acrylsäure selbst mit technischen Qualitäten von <99,5 Gew.-% zur Ausbildung der geforderten Kristalleigenschaften im Stande ist, war vorher nicht bekannt. Es ist mithin diese Eigenschaft der (Meth)Acrylsäure, die es erlaubt, das erfindungsgemäße Verfahren mit einer Waschkolonne zu betreiben und gleichzeitig die entstehende Mutterlauge ggf. direkt zumindest teilweise in die Kristallisation zurückzuführen, ohne die Kristallqualität durch Akkumulation der Nebenprodukte derart negativ zu beeinflussen, dass das erfindungsgemäße Verfahren nicht mehr erfolgreich ausgeführt werden kann. Dies wird durch den Stand der Technik in keiner Weise nahegelegt.

Weiterhin ist es bevorzugt, dass das erfindungsgemäße Verfahren durch einen Kristallisationsaufwand (Wellinghoff, Wintermantel, CIT 63 (1991) 9, S. 805 Kap. 3.2.1) von 1 bis 4,5, vorzugsweise weniger 1 bis 3,5 und besonders bevorzugt von 1 bis 2,5 sowie darüber hinaus bevorzugt von 1 bis 1,5 gekennzeichnet ist.

20

Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit verunreinigter Roh-(Meth)Acrylsäure betrieben werden, die <99,5 Gew.-% (Meth)Acrylsäure aufweist. Bevorzugt hat die eingesetzte Roh-(Meth)Acrylsäure eine Reinheit von 50 Gew.-% bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 75 Gew.-% bis 90 Gew.-% an (Meth)Acrylsäure.

Ganz besonders bevorzugt kann man das kondensierte Gemisch einer katalytischen Gasphasenoxidation zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure direkt in den Schritt a) einsetzen. Dazu wird (Meth)Acrylsäure in einem Reaktor generiert, dann wird sie in einem Quenchtower in wässrige Lösung gebracht, anschließend wird die (Meth)Acrylsäure in einer Destillati-

onsvorrichtung destilliert. Der so hergestellte Roh-
(Meth)Acrylsäurestrom wird der Aufreinigungsvorrichtung zu-
geführt. Das Verfahren erlaubt die Herstellung sehr reiner
(Meth)Acrylsäure aus vergleichsweise verunreinigter Roh-
5 (Meth)Acrylsäure. In der Folge kann die Destillationschritt
schonender erfolgen, wodurch eine vorzeitige Polymerisation
reduziert und die Qualität der (Meth)Acrylsäure gesteigert
wird.

Bei der Kristallisation sind als Kristallisationsmittel
10 solche zu verwenden, die es gestatten, den erfindungsgemä-
ßen Aufreinigungsprozeß kontinuierlich zu gestalten. Vor-
zugsweise kommt die Suspensionskristallisation zum Einsatz.
Diese kann vorteilhafterweise in einem Rührkesselkristalli-
sator, Kratzkristallisator, Kühlscheibenkristallisator,
15 Kristallisierschnecke, Trommelkristallisator, Rohrbün-
delkristallisator o. dgl. durchgeführt werden. Insbesondere
können die in WO99/14181 genannten Kristallisationsvarian-
ten für den genannten Zweck herangezogen werden. Von beson-
derem Vorteil sind hier wiederum solche Kristallisatoren,
20 die kontinuierlich betrieben werden können. Vorzugsweise
sind dies die Kühlscheibenkristallisatoren oder der Kratz-
kühler (Diss. Poschmann, S. 14). Ganz besonders bevorzugt
wird zur Kristallisation ein Kratzkühler eingesetzt.

25 Im Prinzip kann für das gegenständliche Verfahren jedwede
Waschkolonne eingesetzt werden, die die kontinuierliche
Fahrweise des erfindungsgemäßen Reinigungsprozesses zuläßt.
Bei einer üblichen Ausführungsform wird die Suspension in
einer hydraulischen Waschkolonne im oberen Teil der Kolonne
30 aufgegeben; die flüssige Phase (Mutterlauge) wird über ein
Filter aus der Kolonne abgezogen, wodurch sich ein dichtge-
packtes Kristallbett bildet. Das Kristallbett wird von der
flüssigen Phase in Richtung des Bodens der Kolonne durch-
strömt und durch den Strömungswiderstand nach unten ge-
35 drückt. Am Boden der Kolonne befindet sich eine bewegte,

vorzugsweise rotierende Kratzvorrichtung oder Kratzer, die aus dem dichtgepackten Kristallbett und der am unteren Teil der Waschkolonne eingebrachten Waschschmelze wieder eine Suspension erzeugt. Diese Suspension wird vorzugsweise durch einen Wärmetauscher gepumpt und aufgeschmolzen. Ein Teil der Schmelze kann z.B. als Waschschmelze dienen; diese wird dann in die Kolonne zurückgepumpt und wäscht vorzugsweise das in entgegengesetzter Richtung wandernde Kristallbett aus, d.h. die kristallisierte (Meth)Acrylsäure wird im Gegenstrom von der zurückgeführten (Meth)Acrylsäure gewaschen. Die Waschschmelze bewirkt einerseits ein Waschen der Kristalle, andererseits kristallisiert die Schmelze auf den Kristallen zumindest teilweise aus. Die freiwerdende Kristallisationsenthalpie erwärmt das Kristallbett im Waschbereich der Kolonne. Dadurch wird ein dem Schwitzen der Kristalle analoger Reinigungseffekt erzielt. Damit wird eine Aufreinigung zum einen durch das Waschen der Oberfläche der (Meth)Acrylsäurekristalle mit aufgeschmolzener - und damit bereits gereinigter- (Meth)Acrylsäure bewirkt, zum anderen wird durch die Kristallisation der aufgeschmolzenen, gereinigten (Meth)Acrylsäure auf den bereits vorhandenen (Meth)Acrylsäurekristallen ein Ausheilen bzw. Ausschwitzen von Verunreinigungen erreicht. Dieses erlaubt die hochreine Herstellung der (Meth)Acrylsäure.

In einer speziellen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der Rückführstrom, der sich aus der Rückführung der aufgeschmolzenen (Meth)Acrylsäure aus dem Schritt c) in den Schritt a) bzw. in den Schritt b) ergibt, größer als ein Feedstrom, der von außen kontinuierlich dem Schritt a) zugeführt wird.

Insbesondere ist der Rückführstrom mindestens doppelt, vorzugsweise mindestens zehnmal, so groß wie der Feedstrom. Durch den großen Rückführstrom wird sichergestellt, dass die thermische Belastung der (Meth)Acrylsäure am Aufheizer verringert wird.

Zur Impfung der zu kristallisierenden (Meth)Acrylsäure ist es vorteilhaft die abgetrennte, kristallisierte (Meth)Acrylsäure aus Schritt b) zumindest teilweise in den Schritt a) zuführen. Die zurückgeführten (Meth)Acrylsäure-
5 kristalle erleichtern das Kristallwachstum im Schritt a) und unterstützen so die Trennung der (Meth)Acrylsäure von der Mutterlauge.

Grundsätzlich ist aufgrund energetischer Überlegungen ein
10 einstufiges Aufreinigungsverfahren mit nur einer Verfahrensstufe besonders vorteilhaft und damit besonders bevorzugt. Unter Umständen ist jedoch ein zweistufiges Aufreinigungsverfahren sinnvoll.

15 Zur Steigerung der Ausbeute ist es zweckmäßig, die nach Schritt b) abgetrennte Mutterlauge zumindest teilweise in den Schritt a) zurückzuführen. In der Mutterlauge verbliebene (Meth)Acrylsäure kann so mit geeigneten räumlichen Temperaturprofilen, vorzugsweise bis zum thermodynamischen
20 Limit (z.B. Eutektikum) weiter auskristallisiert werden.

In einer vorteilhaften Gruppe von Ausgestaltungen weist das erfindungsgemäße Verfahren mindestens zwei Verfahrensstufen auf, die jeweils die Schritte a) bis d) aufweisen, wobei mindestens eines der folgenden Merkmale ($\alpha 1$) bis ($\alpha 4$) erfüllt ist:
25

- ($\alpha 1$) abgetrennte, d.h. in diesem Fall insbesondere kristalline und/oder aufgeschmolzene, (Meth)Acrylsäure aus einer ersten Verfahrensstufe wird zumindest teilweise einer zweiten Verfahrensstufe zugeführt;
- 30 ($\alpha 2$) abgetrennte, d.h. in diesem Fall insbesondere kristalline und/oder aufgeschmolzene, (Meth)Acrylsäure

aus einer zweiten Verfahrensstufe wird zumindest teilweise einer ersten Verfahrensstufe zugeführt;

5 (α3) Mutterlauge, d.h. insbesondere nach dem Schritt b) abgetrennte Mutterlauge, einer ersten Verfahrensstufe wird zumindest teilweise einer zweiten Verfahrensstufe zugeführt;

10 (α4) Mutterlauge, d.h. insbesondere nach dem Schritt b) abgetrennte Mutterlauge, einer zweiten Verfahrensstufe wird zumindest teilweise einer ersten Verfahrensstufe zugeführt.

15 Aus dieser Gruppe vorteilhafter Ausgestaltungen mit mindestens einem der Merkmale (α1) bis (α4) der Erfindung sind die Ausgestaltungen bevorzugt, bei den mindestens eines der der folgenden Merkmale (β1) und (β6) erfüllt ist:

(β1) kristalline (Meth)Acrylsäure aus der ersten Verfahrensstufe wird zumindest einem der Schritte a) und b) der zweiten Verfahrensstufe zugeführt;

20 (β2) aufgeschmolzene (Meth)Acrylsäure aus der ersten Verfahrensstufe wird zumindest einem der Schritte a) und b) der zweiten Verfahrensstufe zugeführt;

(β3) kristalline (Meth)Acrylsäure aus der zweiten Verfahrensstufe wird zumindest einem der Schritte a), b) und c) der ersten Verfahrensstufe zugeführt;

25 (β4) aufgeschmolzene (Meth)Acrylsäure aus der zweiten Verfahrensstufe wird zumindest einem der Schritte a), b) und c) der ersten Verfahrensstufe zugeführt;

30 (β5) die nach dem Schritt b) abgetrennte Mutterlauge der ersten Verfahrensstufe wird zumindest teilweise dem Schritt a) der zweiten Verfahrensstufe zugeführt;

(ß6) die nach dem Schritt b) abgetrennte Mutterlauge der zweiten Verfahrensstufe wird zumindest teilweise dem Schritt a) der ersten Verfahrensstufe zugeführt.

5 Aus dieser Gruppe bevorzugter Ausführungsformen der Erfindung sind für den Fall, dass die zweite bzw. weitere Verfahrensstufe eine zusätzliche Aufreinigung der (Meth)Acrylsäure bewirkt, d.h. bereits in einer ersten Verfahrensstufe gereinigte (Meth)Acrylsäure in einer zweiten
10 (weiteren) Verfahrensstufe weiter gereinigt wird, folgende Ausführungsformen besonders bevorzugt:

- 15 (1) zur Erzielung einer guten Reinheit der (Meth)Acrylsäure wird aufgeschmolzene (Meth)Acrylsäure aus der ersten Verfahrensstufe dem Schritt a) der zweiten Verfahrensstufe zugeführt;
- (2) zur Erzielung einer guten Reinheit der (Meth)Acrylsäure wird kristalline (Meth)Acrylsäure aus der ersten Verfahrensstufe dem Schritt a) der zweiten Verfahrensstufe zugeführt;
- 20 (3) in gründliches Waschen der (Meth)Acrylsäure-kristalle der ersten Stufe zu ermöglichen, wird aufgeschmolzene (Meth)Acrylsäure aus der zweiten Verfahrensstufe dem Schritte b) der ersten Verfahrensstufe zugeführt; oder
- 25 (4) um besonders reine Impfkristalle zur Verfügung zu stellen wird kristalline (Meth)Acrylsäure aus der zweiten Verfahrensstufe dem Schritt a) der ersten Verfahrensstufe zugeführt.

Hierbei ganz besonders bevorzugt ist eine Kombination aus der Ausführungsformen (1) bzw. (2) und (3).

30 Aus der Gruppe bevorzugter Ausführungsformen der Erfindung sind für den Fall, dass die zweite Verfahrensstufe zur

Steigerung der Ausbeute dient, folgende Ausführungsformen besonders bevorzugt:

- 5 (1) kristalline (Meth)Acrylsäure aus der ersten Verfahrensstufe werden als Impfkristalle zur Kristallisation dem Schritt a) der zweiten Verfahrensstufe zugeführt;
- (2) zur Steigerung der Ausbeute wird die nach Schritt b) abgetrennte Mutterlauge der ersten Verfahrensstufe zumindest teilweise dem Schritt a) der zweiten Verfahrensstufe zugeführt;
- 10 (3) zur Steigerung der Reinheit wird aufgeschmolzene (Meth)Acrylsäure aus dem zweiten Verfahrensschritt dem Schritt a) der ersten Verfahrensstufe zugeführt; oder
- (4) zur Minimierung des Energieaufwands wird kristalline (Meth)Acrylsäure aus dem zweiten Verfahrensschritt dem
15 Schritt a) der ersten Verfahrensstufe zugeführt.

Hierbei ganz besonders bevorzugt ist eine Kombination aus den Ausführungsformen (2) und (4).

20 Vorteilhafterweise sind mindestens zwei Verfahrensstufen in Reihe vorgesehen. In Reihe kann sich sowohl auf die abgetrennte (Meth)Acrylsäure, d.h. auf die kristalline oder auf die aufgeschmolzene (Meth)Acrylsäure, als auch auf die abgetrennte Mutterlauge beziehen.

25 Vorteilhaft ist es auch mindestens zwei Verfahrensstufen miteinander zu verschachteln. Hierdurch wird bewirkt, dass die Anzahl der für das Aufschmelzen notwendigen Aufschmelzer, die als Wärmetauscher bzw. Heizungen energieaufwendig im Betrieb sind, geringer ist als die Anzahl der Stufen.
30 Beispielsweise kann eine einfache Verschachtelung von zwei Verfahrensstufen eine Ersparnis eines Aufschmelzers bedeu-

ten. Hiermit wird der Betrieb bei gleicher Ausbeute und gleicher Reinheit deutlich kostengünstiger.

Die Anzahl der Verfahrensstufen richtet sich nach der mit dem Verfahren zu erzielenden Reinheit und Wirtschaftlichkeit. Grundsätzlich ist die erzielbare Reinheit von (Meth)Acrylsäure durch das thermodynamische Limit (z.B. Eutektikum) für eine Kristallisierbarkeit von (Meth)Acrylsäure aus der Mutterlauge begrenzt.

10

Eine spezielle Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist gekennzeichnet durch folgende Merkmale ($\gamma 1$) und ($\gamma 2$):

($\gamma 1$) Kristallisation von (Meth)Acrylsäure aus einem verunreinigten Roh-(Meth)Acrylsäurestrom aus einem Verfahren zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure;

($\gamma 2$) Abtrennen der (Meth)Acrylsäurekristalle aus der Mutterlauge mittels einer Waschkolonne, wobei man die Mutterlauge aus Schritt ($\gamma 2$) zumindest teilweise in den Schritt ($\gamma 1$) zurückführt, wobei der Roh-(Meth)Acrylsäurestrom eine Reinheit von $<99,5$ Gew.-% an (Meth)Acrylsäure aufweist.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure beinhaltet als fluidleitend miteinander verbundene Komponenten einen (Meth)Acrylsäure-Reaktor, einen Quenchtower, eine Destillationsvorrichtung und eine Aufreinigungsvorrichtung, wobei die Aufreinigungsvorrichtung eine Vorrichtungseinheit aufweist, welche die Merkmale ($\delta 1$) bis ($\delta 4$) umfasst:

- (δ1) die Vorrichtungseinheit weist einen Kristallisationsbereich, einen Trennbereich, einen Aufschmelzer, und mindestens drei Führungen auf;
- 5 (δ2) der Kristallisationsbereich ist mit dem Trennbereich über eine erste Führung verbunden;
- (δ3) der Trennbereich ist mit dem Aufschmelzer über eine zweite Führung verbunden;
- 10 (δ4) der Aufschmelzer ist mit dem Kristallisationsbereich über eine dritte Führung oder mit dem Trennbereich über eine vierte Führung verbunden.

Unter „fluidleitend“ wird erfindungsgemäß verstanden, dass Gase oder Flüssigkeiten oder deren Mischungen durch entsprechende Leitungen geführt werden. Hierzu lassen sich
15 insbesondere Rohleitungen, Pumpen und der gleichen einsetzen.

Eine Vorrichtung zur Herstellung von Acrylsäure weist in dem Bereich, der einen (Meth)Acrylsäurereaktor und einen
20 Quenchtower aufweist, vorzugsweise folgenden Aufbau bei der Synthese von Acrylsäure auf: Propylen und ggf. weiter Inertgase wie Stickstoff oder Verbrennungsgase wie CO₂ oder Stickoxide werden in einen ersten Reaktor zur einer ersten katalytischen Oxidation über eine Eduktzufuhr, die in den
25 ersten Reaktor mündet zugeleitet. Der erste Reaktor ist über eine weitere Leitung mit einem zweiten Reaktor verbunden, in den das Produkt der ersten katalytischen Oxidation aus dem ersten Reaktor für eine zweite katalytische Oxidation eingeleitet wird. Das Acrylsäure beinhaltende Produkt
30 der zweiten katalytischen Oxidation wird über eine zwischen dem zweiten Reaktor und dem Quenchtower befindlichen Lei-

tung der unteren Hälfte des Quenchtowers zugeführt. In dem Quenchtower wird das Produkt der zweiten katalytischen Oxidation mit Wasser in Kontakt gebracht, wobei das Wasser oberhalb der Zuführung des Produkts der zweiten katalytischen Oxidation in den eingespeist wird. Zum einen wird eine Acrylsäure und Wasser beinhaltende erste Phase unterhalb der Zuführung des Produkts der zweiten katalytischen Oxidation aus dem Quenchtower abgeführt. Diese erste Phase kann zumindest teilweise wieder oberhalb der Zuführung des Produkts der zweiten katalytischen Oxidation wieder in den Quenchtower zurückgeführt werden. Die nicht in den Quenchtower zurückgeführte erste Phase wird der Destillationsvorrichtung zugeführt, um beispielsweise einer azeotropen Trennung unterzogen zu werden, in der die Acrylsäure aufkonzentriert und gereinigt wird. Oberhalb der Rückführung der ersten Phase und unterhalb der Einspeisung von Wasser in den Quenchtower kann eine Acrylsäure und Wasser beinhaltende zweite Phase aus dem Quenchtower abgeführt werden. Diese zweite Phase kann genauso wie die erste Phase der Destillationsvorrichtung zugeführt werden, um beispielsweise einer azeotropen Trennung unterzogen zu werden, in der die Acrylsäure aufkonzentriert und gereinigt wird. Die aus dem Quenchtower abgeleiteten Abgase können einer katalytischen Verbrennung zugeführt werden. Die Verbrennungsgase der katalytischen Verbrennung können als Inertgase in den ersten Reaktor eingespeist werden. Das bei der Aufkonzentration von Acrylsäure wiedergewonnene Wasser kann in den Quenchtower zurückgeführt werden. Weitere Einzelheiten zur Herstellung von Acrylsäure sind in DE 197 40 252 A1 offenbart, auf deren Inhalt hiermit als Teil dieser Offenbarung Bezug genommen wird.

Eine Vorrichtung zur Herstellung von Methacrylsäure weist den (Meth)Acrylsäurereaktor und einen Quenchtower bei der Synthese von Methacrylsäure durch katalytische Gasphasenreaktion von C4-Ausgangsverbindungen mit Sauerstoff auf. Besonders bevorzugt ist Methacrylsäure durch katalytische Gasphasenoxidation von Isobuten, Isobutan, tert.-Butanol, iso-Butyraldehyd, Methacrolein oder Meth-tert.-butylether erhältlich. Weitere Einzelheiten zur Herstellung von Acrylsäure sind in EP 0 092 097 B1, EP 0 058 927 und EP 0 0608 838 offenbart, auf deren Inhalt hiermit als Teil dieser Offenbarung Bezug genommen wird.

Die Aufreinigungsvorrichtung ist in der Lage aus einem vergleichsweise verunreinigten Roh-(Meth)Acrylsäurestrom von rund 85 Gew.-% sehr reine (Meth)Acrylsäure mit Reinheitsgraden von über 99,5 Gew.-% zu gewinnen. Es ist nach der Erfindung möglich, verunreinigte Roh- (Meth)Acrylsäurestrom mit 50 Gew.-% bis 95 Gew.-% (Meth)Acrylsäure, vorzugsweise 75 Gew.-% bis 90 Gew.-% (Meth)Acrylsäure effizient aufzu-
reinigen. Diese effektive Aufreinigung erlaubt, die Vorreinigung des Roh-(Meth)Acrylsäurestroms mit Hilfe der Destillationsvorrichtung zu reduzieren, wodurch die thermische Belastung der (Meth)Acrylsäure reduziert wird. Hiermit wird die Qualität der (Meth)Acrylsäure verbessert.

Zur weiteren Steigerung der Reinheit der (Meth)Acrylsäure weist die Vorrichtungseinheit eine separate Reinigungsvorrichtung auf. Diese separate Reinigungsvorrichtung kann sowohl zur weiteren Aufreinigung des Endprodukts als auch zur weiteren Aufreinigung der den Aufschmelzer verlassenden (Meth)Acrylsäure eingesetzt werden.

Zur verbesserten Kristallisation ist vorzugsweise der Trennbereich mit dem Kristallisationsbereich durch eine

erste Rückführung für abgetrennte (Meth)Acrylsäure verbunden.

Zur Steigerung der Ausbeute ist vorteilhafterweise der Trennbereich mit dem Kristallisationsbereich durch eine
5 zweite Rückführung für abgetrennte Mutterlauge verbunden ist.

Grundsätzlich ist aufgrund energetischer Überlegungen eine einstufige Aufreinigungsvorrichtung mit nur einer Vorrichtungseinheit besonders vorteilhaft und damit besonders bevorzugt. Unter Umständen ist jedoch eine zweistufige Auf-
10 reinigungsvorrichtung sinnvoll.

Zur Steigerung der Effektivität der Aufreinigung, insbesondere zur Steigerung der Reinheit und der Ausbeute, enthält die erfindungsgemäße Vorrichtung mindestens zwei Vorrichtungseinheiten gemäß den Merkmalen (δ1) bis (δ4), die durch
15 mindestens eine Verbindungsleitung verbunden sind, wobei die Verbindungsleitung eine Zuleitung oder eine Rückleitung ist, und wobei mindestens eines der folgenden Merkmale (ε1) bis (ε4) erfüllt ist:

- 20 (ε1) der Trennbereich einer ersten Vorrichtungseinheit ist über die Verbindungsleitung mit dem Kristallisationsbereich einer zweiten Vorrichtungseinheit verbunden;
- (ε2) der Aufschmelzer einer ersten Vorrichtungseinheit ist über die Verbindungsleitung mit dem Kristallisationsbereich einer zweiten Vorrichtungseinheit verbunden;
25
- (ε3) der Trennbereich einer zweiten Vorrichtungseinheit ist über die Verbindungsleitung mit dem Kristallisationsbereich einer ersten Vorrichtungseinheit verbunden;
- (ε4) der Aufschmelzer einer zweiten Vorrichtungseinheit ist
30 über die Verbindungsleitung mit dem Kristallisationsbereich einer ersten Vorrichtungseinheit verbunden.

Hierbei können die Verbindungsleitungen sowohl Zu- wie auch Rückleitung sein.

Beispielsweise ist es zweckmäßig entsprechend des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Steigerung der Ausbeute von dem Trennbereich der ersten Vorrichtungseinheit (erste Verfahrensstufe) eine Zuleitung zum Kristallisationsbereich der zweiten Vorrichtungseinheit (zweite Verfahrensstufe) vorzusehen. Eine Rückführung zwischen dem Trennbereich der zweiten Stufe und dem Kristallisationsbereich der ersten Stufe ist hingegen zur Bereitstellung von Impfkristallen zweckmäßig.

Damit ist es auf vorteilhafte Weise möglich, zur Verbesserung der Reinheit und der Ausbeute eine Reihenschaltung von mindestens zwei Vorrichtungseinheiten vorzusehen.

Durch eine Verschachtelung von mindestens zwei Vorrichtungseinheiten kann die Anzahl der erforderlichen Aufschmelzer verringert und damit der Energieaufwand zum Betrieb der Vorrichtung reduziert werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Aufreinigung von Acrylsäure herrschen in dem Trennbereich eine Temperatur im Bereich von -20 bis 20°C, vorzugsweise von -10 bis 13°C bei einem Druck von 1 bis 10 bar. Es ist bevorzugt, dass in dem unteren Bereich des Trennbereichs eine geringere Temperatur und ein geringerer Druck herrschen, als im oberen Bereich des Trennbereichs. Vorzugsweise herrschen in dem unteren Bereich des Trennbereichs -20 bis < 12°C bei einem Druck von 1 bis 2 bar. Im oberen Bereich des Trennbereichs

herrscht eine Temperatur von mindestens 12°C und ein Druck von 1 bis 10 bar, vorzugsweise 3 bis 7 bar.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Aufreinigung von
5 Acrylsäure herrschen in dem Kristallisationsbereich eine Temperatur im Bereich von -20 bis 20°C, vorzugsweise von -12 bis 13°C bei einem Druck von 0,5 bis 10 bar, vorzugsweise 0,8 bis 2 bar.

10 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Aufreinigung von Acrylsäure herrschen in dem Aufschmelzer eine Temperatur im Bereich von 10 bis 50°C, vorzugsweise von 11 bis 30°C bei einem Druck von 1 bis 10 bar, vorzugsweise 3 bis 7 bar.

15 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Aufreinigung von Methacrylsäure herrschen in dem Trennbereich eine Temperatur im Bereich von -5 bis 30°C, vorzugsweise von -3 bis 20°C bei einem Druck von 1 bis 10 bar. Es ist bevorzugt, dass in dem unteren Bereich des Trennbereichs eine geringere
20 Temperatur und ein geringerer Druck herrschen, als im oberen Bereich des Trennbereichs. Vorzugsweise herrschen in dem unteren Bereich des Trennbereichs -16 bis < 15°C bei einem Druck von 1 bis 2 bar. Im oberen Bereich des Trennbereichs herrscht eine Temperatur von mindestens 15°C und ein
25 Druck von 1 bis 10 bar.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Aufreinigung von Acrylsäure herrschen in dem Kristallisationsbereich eine
30 Temperatur im Bereich von -5 bis 30°C, vorzugsweise von -3 bis 20°C bei einem Druck von 1 bis 10 bar, vorzugsweise 1 bis 2 bar.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Aufreinigung von Acrylsäure herrschen in dem Aufschmelzer eine Temperatur im Bereich von 10 bis 50°C, vorzugsweise von 11 bis 30°C bei
5 einem Druck von 1 bis 10 bar, vorzugsweise 3 bis 7 bar.

In den Führungen herrschen Temperatur- und Druckverhältnisse, die einen sicheren und störungsfreien Transport der (Meth)Acrylsäure und den diese ggf. begleitenden Stoffe in
10 diesen Führungen erlauben.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt es, von einer verhältnismäßig verunreinigten (Meth)Acrylsäure auszugehen, wodurch der Voraufwand für eine Destillation der aus der
15 Synthese stammenden (Meth)Acrylsäure geringer wird. Damit sinkt insbesondere die thermische Belastung der (Meth)Acrylsäure, die zu unerwünschten Polymerisationen führen kann.

20 Die erfindungsgemäßen Fasern, Formkörper, Filme, Schäume, superabsorbierenden Polymere oder Hygieneartikel basieren mindestens auf oder beinhalten mindestens die erfindungsgemäße (Meth)Acrylsäure.

25 Die erfindungsgemäßen (Meth)Acrylsäure wird erfindungsgemäße in oder zur Herstellung von Fasern, Formkörpern, Filmen, Schäumen, superabsorbierenden Polymeren oder Hygieneartikeln verwendet.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung oder die erfindungsgemäße Aufreinigungsvorrichtung oder des erfindungsgemäßen Verfahrens wird erfindungsgemäß zur Herstellung von Acrylsäure verwendet, die eine Reinheit von mehr als 90 Gew.-%, bevorzugt mehr als 95 Gew.-% und besonders bevorzugt mehr als 99,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die (Meth)Acrylsäure mit Verunreinigungen, aufweist.

Die erfindungsgemäße Aufreinigungsvorrichtung oder das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise zur Herstellung von Methacrylsäure verwendet, die eine Reinheit von mehr als 90 Gew.-%, bevorzugt mehr als 95 Gew.-% und besonders bevorzugt mehr als 99,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die (Meth)Acrylsäure mit Verunreinigungen, aufweist.

15

In einer speziellen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Aufreinigung von (Meth)Acrylsäure weist das Verfahren zwei Verfahrensschritte auf:

γ1) Kristallisation von (Meth)Acrylsäure aus einem verunreinigten Roh-(Meth)Acrylsäurestrom aus einem Verfahren zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure;

γ2) Abtrennen der (Meth)Acrylsäurekristalle aus der Mutterlauge mittels einer Waschkolonne, die Mutterlauge aus Schritt γ2 zumindest teilweise in den Schritt γ1 zurückführt, wobei der Roh-(Meth)Acrylsäurestrom vorzugsweise eine Reinheit von <99,5 Gew.-% an (Meth)Acrylsäure aufweist,

In Frage kommt für die Erfindung auch und in erster Linie eine mechanisch betriebene Waschkolonne (Diss. Poschmann, S.18).

Bei einer mechanischen Waschkolonne - beispielhaft wird auf die EP 0 193 226 B und NL 1007687 A verwiesen - wird ein

dichtes Kristallbett innerhalb der Kolonne mittels eines für die Schmelze durchlässigen Kolbens erzeugt. Der Kolben kann sich am oberen oder unteren Ende der Kolonne befinden; im ersten Fall erfolgt der Zulauf der Suspension im oberen Bereich der Kolonne, im zweiten Fall im mittleren oder unteren Bereich. Der Kolben ist für die Schmelze durchlässig, so dass beim Komprimieren Schmelze an der Rückseite des Kolbens austritt und dort abgezogen wird. Analog wie eine hydraulische Waschkolonne enthält auch die mechanische Waschkolonne eine Vorrichtung zum Abkratzen, beispielsweise ein bewegtes, vorzugsweise rotierendes Kratzorgan, um Kristalle aus dem Kristallbett abzukratzen und mit der Waschschemelze in eine Suspension zu überführen. Die Waschschemelze bewegt sich im Gegenstrom zum Kristallbett. Von der dem Kolben gegenüberliegenden Seite der Waschkolonne wird Suspension abgezogen, und nach dem Aufschmelzen kann ein Teil der Schmelze als Waschschemelze zurückgeführt und der andere Teil als Reinstprodukt aus dem Kreislauf abgezogen werden.

Ausführungsformen zur Suspensionskristallisation mit nachgeschalteter Wäsche der Kristalle in einer hydraulischen oder mechanischen Waschkolonne sind dem Buch „Melt Crystallization Technology“ von G.F. Arkenbout, Technomic Publishing Co. Inc., Lancaster-Basel (1995), S. 265-288 sowie dem sich auf die Niro-Gefrierkonzentration zur Abwasservorkonzentrierung richtenden Artikel in Chemie Ingenieur Technik (72) (10/2000), 1231-1233 zu entnehmen.

Als Waschflüssigkeit kann je nach Einsatzzweck eine dem Fachmann geläufige Waschflüssigkeit benutzt werden (bei wässrigen Lösungen z.B. Wasser). Ganz besonders bevorzugt dienen zum Waschen der kristallisierten (Meth)Acrylsäure wie schon angedeutet eine Teilmenge der aufgeschmolzenen Kristalle derselben.

Durch diese Maßnahme wird zum einen gewährleistet, dass zur Produktion hochreiner Produkte kein weiterer Stoff in das System eingeführt werden muß, zum anderen dienen die aufge-

schmolzenen Kristalle aber auch zum Zurückdrängen der Mutterlaugenfront in der Waschkolonnen und üben gleichzeitig auf die Kristalle einen reinigenden Effekt analog dem Schwitzen aus. Ein Produktverlust findet dabei nicht statt, da die Waschflüssigkeit auf den zu waschenden Kristallen wiederum auskristallisiert und sich so im Produkt wiederfindet (Z. B. Prospekt der Firma Niro Process Technology B.V., Crystallization and wash column separation set new standards in purity of chemical compounds).

10

In einer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die abgetrennte, insbesondere kristalline und/oder geschmolzene, (Meth)Acrylsäure in einem separaten Reinigungsverfahren gereinigt. Beispielsweise ist es möglich, die Mutterlauge aus Schritt b) vor dem Zurückführen in den Schritt a) mindestens ein Mal mit einem weiteren Reinigungsverfahren zu behandeln. Derartige Verfahren sind dem Fachmann hinlänglich bekannt. Vorzugsweise kommen als solche Verfahren im einzelnen folgende zur Anwendung:

20 1.) Einfache Destillation

Auftrennung in Leichtsieder (Essigsäure, Wasser usw.), Mittelsieder (Meth(Acrylsäure)) und Schwertsieder (MSA, PTA usw.). Die Reinigung verunreinigter (Meth)Acrylsäure (insbes. von Wasser und Essigsäure) wird in einem Großteil der Fälle mittels Azeotroprektifikation vorgenommen. Zur Anwendung kommen beispielsweise Schleppmittel wie Toluol oder MIBK (EP 0 695 736 B1).

30 2.) Extraktion von Acrylsäure

Mit n-Butanol kann die (Meth)Acrylsäure extraktiv gewonnen werden. Übrig bleibt eine wässrige Phase, in der die Nebenkomponten gelöst sind. Die Extraktion von (Meth)Acrylsäure aus verunreinigten Lösungen ist Stand der Technik wie die Destillation.

Extrahiert werden kann (Meth)Acrylsäure beispielsweise auch aus wässrigen Lösungen mit flüssigen Ionenaustauschern, Mischungen aus tri-n-Alkylaminen und aliphatischen Alkoholen oder n-Butanol (Vogel et al.: Chem.Eng.Technol.23 (2000)1, pp. 70 - 74; Tamada et al.: in Solvent Extraction 1990, Ed.: T. Sekine, Elsevier Science Publishers B.V., pp. 1791 - 1796; JP 57 095 938; WO 98/40342; Informationsbroschüre der Firma SULZER Chemtech zur fraktionierten Extraktion von (METH)ACRYLSÄURE mit n-Butanol).

3.) Entwässerung von (Meth)Acrylsäure durch Pervaporation
DE 4401405 A1

Vorteilhafterweise kann man die Mutterlauge aus Schritt b) vor dem Zurückführen in den Schritt a) mindestens ein Mal mit einem Verfahren aufweisend die Schritte a) und b) behandeln und den jeweils reineren abgezweigten Teilstrom in Schritt a) des Ausgangs- oder eines Vorgängerverfahrens zurückführen, um dadurch mit minimalisiertem Ausbeuteverlust ein Maximum an Reinheit zu erzeugen.

Fig. 2 erläutert diesen Sachverhalt. Die Mutterlauge der Kristalltrennung in der Waschkolonne kann ebenfalls in einem nächsten Kristallisationsgefäß behandelt werden. Die entstehende Suspension kann dann wiederum in einer Waschkolonne wie gehabt aufgearbeitet werden. Die jetzt entstandene Mutterlauge kann in folgenden Stufen analog behandelt werden. Man hat dabei die Wahl, die bei dieser Verfahrensweise anfallenden jeweils reineren Teilströme in die Kristallisation des ersten Reinigungsverfahrens zurückzuführen oder aber in die Kristallisation eines Vorgängerverfahrens. Derart kann mit relativ geringem apparativen Aufwand ein Maximum an Reinheit bei einem Minimum an Abfall realisiert werden.

Die erfindungsgemäßen Verfahren können kontinuierlich und diskontinuierlich betrieben werden, wobei der kontinuierliche Betrieb bevorzugt ist, da ein solcher Betrieb besonders wirtschaftlich ist.

5

In einer weiteren Ausgestaltung beschäftigt sich die Erfindung mit der Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten (Meth)Acrylsäure in einem Verfahren zur Herstellung von Polymeren, vorzugsweise Superabsorbern, Detergentien oder
10 Spezialpolymere für die Bereiche: Abwasserbehandlung, Dispersionsfarben, Kosmetika, Textilien, Lederveredlung, Papierherstellung.

Zudem betrifft die Erfindung Fasern, Formkörper, Filme,
15 Schäume, superabsorbierenden Polymere oder Hygieneartikel, mindestens basierend auf oder beinhaltend die vorstehend beschriebene erfindungsgemäße (Meth)Acrylsäure.

Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der vorstehend beschriebene erfindungsgemäßen (Meth)Acrylsäure nach
20 Anspruch 11 in oder zur Herstellung von Fasern, Formkörpern, Filmen, Schäumen, superabsorbierenden Polymeren oder Hygieneartikeln.

Vorteilhafterweise wird die erfindungsgemäße (Meth)Acrylsäure zur Herstellung von Polymeren, vorzugsweise Superabsorbern, Detergentien oder Spezialpolymeren für die Bereiche wie Abwasserbehandlung, Dispersionsfarben, Kosmetika, Textilien, Lederveredlung, Papierherstellung
30 verwendet.

Unter superabsorbierenden Polymeren werden Polymere verstanden, die ein mehrfaches ihres Eigengewicht an Wasser oder wässrigen Flüssigkeiten aufnehmen. Vorzugsweise basieren superabsorbierende Polymere zu mehr als der Hälfte auf Acrylssäure als Monomer. Weitere Einzelheiten zu superabsorbierenden Polymeren, ihrer Herstellung und Verwendung in Hygieneartikeln sind „Modern Superabsorbent Polymer Technology“, Fredric L. Buchholz, Andrew T. Graham, Wiley-VCH, 1998 zu entnehmen, auf dessen Inhalt als Teil dieser Offenbarung Bezug genommen wird.

Weiterhin stellen die sich aus den vorstehend mit Ziffern gekennzeichneten Merkmalen ergebenden Kombinationen von Merkmalen jeweils einzelne Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung dar.

Weitere Einzelheiten und vorteilhafte Weiterbildungen werden anhand der folgenden Zeichnung, die die Erfindung exemplarisch veranschaulichen soll, näher erläutert.

20

Es zeigen schematisch:

Fig. 1 ein weiteres erfindungsgemäßes Verfahrensschema nach Fig. 1;

25 Fig. 2 ein erfindungsgemäßes Verfahrensschema mit zwei Verfahrensstufen in einer Reihenschaltung;

Fig. 3 ein erfindungsgemäßes Verfahrensschema mit zwei Verfahrensstufen in Verschachtelung;

Fig. 4 ein erfindungsgemäßes Verfahrensschema mit einer Verfahrensstufe; und

Fig. 5 ein erfindungsgemäßes Verfahrensschema mit zwei Verfahrensstufen.

Die Figur 1 zeigt ein Verfahrensschema, bei welchem das
5 Verfahren (in einer Stufe) zusammenfassend beschrieben wird:

Stufe 1:

1. Vorratsbehälter
2. Zulauf 1 in 3
- 10 3. Suspensionserzeuger (z.B. Kühlscheibenkristallisator, Kratzkühler)
4. Zulauf 3 in 5
5. Waschkolonne, hydraulisch oder mechanisch
6. Produktkreislauf
- 15 7. Produktkreislaufpumpe
8. Produktkreislaufwärmetauscher
9. Produktbehälter
10. Produktrückführung zur Gegenstromwäsche in der Waschkolonne 5
- 20 11. Mutterlaugenrückführung (optional)
12. Mutterlaugenbehälter (Abstoss)

Die Waschkolonne 5, der Suspensionserzeuger 3, der Produkt-
kreislaufwärmetauscher 8, der Zulauf 4, der Produktkreis-
25 lauf 6 und die Produktrückführung 10 entsprechen dem Trenn-

bereich, dem Kristallisationsbereich, dem Aufschmelzer, der ersten Führung, der zweiten Führung, der vierten beziehungsweise, wenn in der Waschkolonne Kristallbildung stattfindet, der dritten Führung.

5

Aus dem Vorratsbehälter 1 wird die zu trennende Schmelze im flüssigen Zustand, also knapp über Gleichgewicht temperiert über den Zulauf 2 in den Suspensionserzeuger 3 geführt. Durch Kühlung unter die Gleichgewichtstemperatur der
10 Schmelze entstehen im Suspensionserzeuger 3 kontinuierlich Kristalle mit einer Suspensionsdichte zwischen 5 und 50% (vorzugsweise 20 bis 30%). Die Suspension wird kontinuierlich über den Zulauf 4 in die Waschkolonne 5 geführt und dort über bewegte oder feststehende Filter (hydraulisch o-
15 der mechanisch, s.o.) in eine flüssige und eine feste Phase getrennt. Das Filtrat verläßt die Waschkolonne 5 und wird dem Mutterlaugenbehälter 12 kontinuierlich zugeführt. Zur Ausbeutesteigerung ist es optional möglich, zumindest einen Teil des Filtrats auch über die Mutterlaugenrückführung 11
20 in den Suspensionserzeuger 3 zurückzuführen.

Die Kristalle in der Waschkolonne 5 werden zu einem Kristallbett verdichtet und je nach Typ der Waschkolonne oben oder unten mit umlaufenden Messern abgeschabt. Die abgeschabten Produktkristalle werden als Suspension im Produkt-
25 kreislauf 6 mit der Kreislaufpumpe 7 umgepumpt und schmelzen durch das Einbringen der Schmelzenthalpie mit dem Wärmetauscher 8 auf.

Ein Teil wird als Waschflüssigkeit zur Gegenstromwäsche in die Waschkolonne durch die Produktrückführung 10 zurückgeführt. Der andere Teil verläßt die Anlage als Produkt in
30 den Behälter 9.

Ist bei dieser einstufigen Fahrweise ein Minimum an Produktverlust durch den Abstoß nicht zu erreichen, kann die

Mutterlauge aus der ersten Kristallisationsstufe optional in einer oder mehreren weiteren Kristallisationsstufen oder mit anderen Reinigungsmittel aufgearbeitet werden.

Figur 2 zeigt exemplarisch die Durchführung in mehreren
5 Kristallisationsstufen

Stufe 2/3 etc.:

13. Mutterlaugenbehälter der 1. Stufe (=12)
14. Zulauf aus 13 in 15
15. Suspensionserzeuger Stufe 2 (z.B. Kühleis-
10 benkristallisator, Kratzkühler)
16. Zulauf aus 15 in 17
17. Waschkolonne, hydraulisch oder mechanisch
18. Produktkreislauf der 2. Stufe
19. Produktkreislaufpumpe
- 15 20. Produktkreislaufwärmetauscher
- 21.
22. Produktrückführung in 17
23. Mutterlaugenrückführung in den Kristaller der 2.
Stufe (optional)
- 20 24. Mutterlaugenbehälter der 2. Stufe (Abstoss)
25. Mutterlaugenzuführung aus der 2. Stufe in 26
26. Suspensionserzeuger Stufe 3 (z.B. Kühleis-
benkristallisator, Kratzkühler)
27. Zuführung des Produktes aus 26 in 28
- 25 28. Waschkolonne, hydraulisch oder mechanisch

- 29. Produktkreislauf der 3. Stufe
 - 30. Produktkreislaufpumpe
 - 31. Produktkreislaufwärmetauscher
 - 32. Produktrückführung in 28
 - 5 33. Mutterlaugenrückführung in den Kristaller der 3. Stufe (optional)
 - 34. Zulauf aus 28 in 35
 - 35. Mutterlaugenbehälter (Abstoß) der 3. Stufe
 - 36. ggf. Zuführung zu weiteren Reinigungsstufen
- 10 Der Suspensionserzeuger 15, die Waschkolonne 17, der Produktkreislaufwärmetauscher 20, der Zulauf 16, der Produktkreislauf 18, Produktrückführung 22, die Mutterlaugenrückführung 23 entsprechen jeweils bei der ersten Vorrichtungseinheit dem Kristallisationsbereich, dem Trennbereich und
- 15 dem Aufschmelzer, der ersten Führung, der zweiten Führung, der dritten bzw. vierten Führung, der zweiten Rückführung.
- Der Suspensionserzeuger 26, die Waschkolonne 28, und der Produktkreislaufwärmetauscher 31 der Produktkreislauf 32, die Produktrückführung 29, die Mutterlaugenrückführung 33
- 20 entsprechen jeweils bei der zweiten Vorrichtungseinheit dem Kristallisationsbereich, dem Trennbereich, dem Aufschmelzer, der zweiten Führung, der dritten bzw. vierten Führung, der zweiten Rückführung.
- Die Mutterlaugenzuführung 25 entspricht einer Verbindungs-
- 25 leitung.

Die Mutterlauge (12/13) aus der 1. Stufe wird teilweise oder vollständig in den Suspensionserzeuger der 2. Stufe 15 geführt. Durch Kühlung unter die Gleichgewichtstemperatur

der Schmelze entstehen im Suspensionserzeuger 15 kontinuierlich Kristalle mit einer Suspensionsdichte zwischen 5 und 50% (vorzugsweise 20 bis 30%). Die Suspension wird kontinuierlich über den Zulauf 16 in die Waschkolonne der 2. Stufe (17) geführt und dort über bewegte oder feststehende Filter (hydraulisch oder mechanisch, s.o.) in eine flüssige und eine feste Phase getrennt. Zu einem Kristallbett verdichtet werden die Kristalle je nach Typ der Waschkolonne 17 oben oder unten mit umlaufenden Messern abgeschabt. Die abgeschabten Produktkristalle werden optional (wie in der 1. Stufe) als Suspension im Produktkreislauf 18 mit der Kreislaufpumpe 19 umgepumpt und schmelzen durch das Einbringen der Schmelzenthalpie mit dem Wärmetauscher 20 auf.

15 Ein Teil kann als Waschflüssigkeit zur Gegenstromwäsche in die Waschkolonne zurückgeführt werden (22). Der andere Teil kann als aufgeschmolzenes Produkt in den Suspensionserzeuger der ersten Stufe (3) zurückgeführt werden. Das Filtrat verläßt die Waschkolonne 17 und wird dem Mutterlaugenbehälter 24 kontinuierlich zugeführt. Zur weiteren Ausbeutesteigerung ist es optional möglich, zumindest einen Teil des Filtrats auch über die Mutterlaugenrückführung 23 in den Suspensionserzeuger 15 zurückzuführen und/oder in einer 3. Stufe weiter aufzuarbeiten.

25 Dazu wird die Mutterlauge über 25 in einen weiteren Suspensionserzeuger 26 geleitet. Die wie oben gewonnene Suspension wird über 27 in die Waschkolonne 28 geleitet, dort zu einem Kristallbett verdichtet und je nach Typ der Waschkolonne 28 oben oder unten mit umlaufenden Messern abgeschabt. Die abgeschabten Produktkristalle werden optional (wie in der 1. Stufe) als Suspension im Produktkreislauf 29 mit der Kreislaufpumpe 30 umgepumpt und schmelzen durch das Einbringen der Schmelzenthalpie mit dem Wärmetauscher 31 auf.

35 Ein Teil kann als Waschflüssigkeit zur Gegenstromwäsche in die Waschkolonne zurückgeführt werden (32). Der andere Teil kann als aufgeschmolzenes Produkt in den Suspensionserzeuger

ger der ersten Stufe 3 oder der 2. Stufe 15 zurückgeführt werden.

Figur 3 zeigt eine weitere bevorzugte Verschaltung des erfindungsgemäßen Aufarbeitungsverfahrens.

- 5 41. Vorratsbehälter
- 42. Suspensionserzeuger (z.B. Kühlscheibenkristallisator, Kratzkühler)
- 43. Zulauf 42 in 44
- 44. Waschkolonne, hydraulisch oder mechanisch
- 10 45. Produktkreislauf
- 46. Produktkreislaufpumpe
- 47. Produktkreislaufwärmetauscher
- 48. Produktbehälter
- 15 49. Produktrückführung zur Gegenstromwäsche in der Waschkolonne 44
- 50. Zulauf der 2. Stufe = Mutterlauge aus Stufe 1 (aus der Waschkolonne 44)
- 51. Suspensionserzeuger Stufe 2 (z.B. Kühlscheibenkristallisator, Kratzkühler)
- 20 52. Zulauf 51 in 53
- 53. Waschkolonne, hydraulisch oder mechanisch
- 54. Produkt aus der 2. Stufe (Suspension, vermischt mit dem Original aus 41, der nicht in Stufe 1, sondern in Stufe 2 geführt wird), das in den Kratzkühler der 1. Stufe (42) geführt wird
- 25 55. Produktzuführungspumpe

56. Zuführung aus der ersten Stufe (41) direkt in den Kopf der Waschkolonne 53 der 2. Stufe
57. Mutterlaugenrückführung in den Kristaller der zweiten Stufe (51) (optional)
- 5 58. Mutterlaugenbehälter der zweiten Stufe (Abstoss)

Der Suspensionserzeuger 42, die Waschkolonne 44, der Produktkreislaufwärmetauscher 47, der Produktkreislauf 45, Produktrückführung 49, der Zulauf 43 entsprechen jeweils
10 bei der ersten Vorrichtungseinheit dem Kristallisationsbereich, dem Trennbereich und dem Aufschmelzer, der zweiten Führung, der dritten bzw. vierten Führung, der ersten Führung.

Der Suspensionserzeuger 51, die Waschkolonne 53, der Zulauf
15 52, die Mutterlaugenrückführung 57 entsprechen jeweils bei der zweiten Vorrichtungseinheit dem Kristallisationsbereich, dem Trennbereich, der ersten Führung, der zweiten Rückführung.

Die Zuläufe 54, 50 entsprechen Verbindungsleitungen. Die
20 hiermit beispielhaft dargestellte Verschachtelung erlaubt vorteilhafterweise, dass die zweite Vorrichtungseinheit keinen Aufschmelzer benötigt.

Eine besonders bevorzugte Variante einer zwei- oder mehr-
25 stufigen Ausführung führt die zu trennende Schmelze der ersten Stufe 41 über die Zuführung 56 und die Pumpe 55 in den Kopf der Waschkolonne der 2. Stufe 53 um dort die abgeschabten Produktkristalle der zweiten Stufe als Suspension 54 in den Suspensionserzeuger der 1. Stufe 42 zu führen.
30 Diese Variante hat den energetischen Vorteil, auf ein Aufschmelzen in der zweiten Stufe verzichten zu können und die

nun in der ersten Stufe vorhandenen Kristalle nicht noch einmal ausfrieren zu müssen.

Das Gegenstromwaschen in der Waschkolonne der 2. Stufe 53 wird hier durch die Schmelze aus 41 über Zulauf 56 der 1. Stufe erreicht, der im Vergleich zur Verunreinigungskonzentration in der 2. Stufe sehr rein ist und von daher ein ähnlich effektives Waschen wie ein Waschen mit Produkt ermöglicht.

Obgleich eine Kombination aus einem Kratzkühler und einer Waschkolonne zur Herstellung organischer Substanzen mit hoher Reinheit bekannt ist, war nicht vorhersehbar, dass dieses Verfahren auch zur Konzentrierung von (Meth)Acrylsäure mit Ausgangsreinheiten von <99,5 Gew.-% sehr gut geeignet ist. Im Hinblick auf die unbekannten Kristallisationseigenschaften von (Meth)Acrylsäure geringerer Reinheit war nicht zu erwarten, dass in einer Stufe eine Konzentrierung von über 14% realisiert werden kann. Überraschend war ferner, dass der Gehalt an Verunreinigungen, wie weitere organische Kohlenstoffverbindungen, durch das erfindungsgemäße Verfahren auf Werte unterhalb der Nachweisgrenze gesenkt werden kann. Dergestalt können gerade auch kritische Größen wie Fufural, Inhibitoren, Essigsäure oder Maleinsäure auf unkritische Werte abgereichert werden. Dies ist so dem Stand der Technik nicht zu entnehmen gewesen bzw. wird durch diesen auch nicht nahegelegt.

Die Fig. 4 zeigt ein erfindungsgemäßes Verfahrensschema mit einer Verfahrensstufe und die Fig. 5 zeigt ein erfindungsgemäßes Verfahrensschema mit zwei Verfahrensstufen.

60. Vorrichtungseinheit (1. Verfahrensstufe)

61. Kristallisationsbereich

62. Trennbereich

- 63. Aufschmelzer
- 64. zweite Führung
- 65. dritte Führung
- 66. erste Führung
- 5 67. vierte Führung
- 68. separate Reinigungsvorrichtung
- 69. erste Rückführung
- 70. zweite Rückführung
- 71. Verbindungsleitung
- 10 72. Verbindungsleitung
- 73. Verbindungsleitung
- 74. (Meth)Acrylsäure-Reaktor
- 75. Quenchtower
- 76. Destillationsvorrichtung
- 15 77. Aufreinigungsvorrichtung
- 78. Vorrichtungseinheit (2. Verfahrensstufe)
- 79. Pumpe
- 80. Restmutterlaugenablauf
- 81. Produktablauf
- 20 Fig. 4 zeigt eine erfindungsgemäße Vorrichtung zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure mit einem (Meth)Acrylsäure-Reaktor 74, einem Quenchtower 75, einer Destillationsvorrichtung 76 und einer Aufreinigungsvorrichtung 77, wobei die Aufreinigungsvorrichtung 77 einen Kristallisationsbe-

reich 61 und einen Trennbereich 62 enthält. Der Kristallisationsbereich 61 und der Trennbereich 62 liegen eng beieinander, vorzugsweise sind der Kristallisationsbereich 61 und der Trennbereich 62 nicht über Rohrleitungen, sondern
5 direkt miteinander verbunden. Vorzugsweise findet in einem einzigen Gehäuse während des Waschens der Kristalle, insbesondere der Abtrennung der Kristalle von der Mutterlauge, auch ein Kristallwachstum statt. Der Kristallisationsbereich 61 und der Trennbereich 62 sind durch eine erste Führung
10 rung 66, die durch das gemeinsame Gehäuse gebildet sein kann, miteinander verbunden. Der Trennbereich 62 ist über eine zweite Führung 74 mit dem Aufschmelzer 63 verbunden, der die im Abtrennbereich von der Mutterlauge abgetrennten (Meth)Acrylsäurekristalle aufschmilzt. Die aufgeschmolzene
15 (Meth)Acrylsäure wird mit Hilfe einer Pumpe 79 entweder über eine vierte Führung 67 zum Trennbereich 62 oder über eine dritte Führung 65 zum Kristallisationsbereich 61 befördert. Vorteilhafterweise sorgt eine separate Reinigungsvorrichtung 68 für eine Steigerung der Reinheit der
20 (Meth)Acrylsäure. Um die Kristallisation im Kristallisationsbereich 61 zu fördern werden mit Hilfe einer ersten Rückführung 69 im Trennbereich 62 abgetrennt (Meth)Acrylsäurekristalle als Impfkristalle in den Kristallisationsbereich 61 zugeführt. Die Ausbeute wird gesteigert, in dem die bei einer unvollständigen Abtrennung im
25 Trennbereich 62 in der Mutterlauge verbliebene (Meth)Acrylsäure zurückgewonnen wird, indem die Mutterlauge aus dem Trennbereich 62 über eine zweite Rückführung 70 dem Kristallisationsbereich 61 zugeführt wird. Mit Hilfe eines
30 Produktablaufes 81 wird die gereinigte (Meth)Acrylsäure dem Kreislauf entnommen. Mittels eines Restmutterlaugenablaufes 80 wird nicht mehr verwertbare Restmutterlauge entnommen.

Die Figur 5 zeigt eine Aufreinigungsvorrichtung 77 mit zwei
35 Vorrichtungseinheiten 60, 78. Damit umfasst die Aufreini-

gungsvorrichtung 77 zwei Verfahrenstufen. Um die erzielbare Reinheit der (Meth)Acrylsäure sowie die Ausbeute zu steigern werden die beiden Vorrichtungseinheiten 60 mit Verbindungsleitungen 71, 72, 73 miteinander verbunden.

5

In Bezug auf die Mutterlauge, welche von der ersten Vorrichtungseinheit 60 über eine Verbindungsleitung 73 der zweiten Vorrichtungseinheit 78 zugeführt wird, sind die beiden Vorrichtungseinheiten 60 und 78 in Reihe verschaltet.

10

Zur Förderung des Kristallwachstums in der zweiten Vorrichtungseinheit 78 werden abgetrennte (Meth)Acrylsäurekristalle aus dem Trennbereich 62 der ersten Vorrichtungseinheit 60 über eine Verbindungsleitung 71 dem Kristallisationsbereich 61 der zweiten Vorrichtungseinheit 78 zugeführt. Dieses ist insbesondere dann zweckmäßig, wenn die Konzentration der (Meth)Acrylsäure in der zweiten Vorrichtungseinheit 78 zugeführten Mutterlauge schon nahe bei dem Konzentrationsgrenzwert für eine Auskristallisation von (Meth)Acrylsäure aus der Mutterlauge liegt. Durch diese Maßnahme wird die Ausbeute der Aufreinigungsvorrichtung 77 insgesamt gesteigert.

Um die Reinheit der aus der zweiten Verfahrenstufe mit der zweiten Vorrichtungseinheit 78 gewonnenen (Meth)Acrylsäure zu steigern, die aufgrund der niedrigeren (Meth)Acrylsäurekonzentration in der Mutterlauge, die der zweiten Vorrichtungseinheit 78 zugeführt wird, niedriger ausfallen kann, wird zu weiteren Aufreinigung die in der zweiten Verfahrenstufe gewonnene (Meth)Acrylsäure über eine Verbindungsleitung 72 dem Kristallisationsbereich 61 der ersten Vorrichtungseinheit 60 zugeführt. Durch diese Nach-

reinigung wird ein verbesserte Reinheit der gewonnen (Meth)Acrylsäure gewährleistet.

5 Im Bezug auf den Transport der Mutterlauge folgt die zweite Vorrichtungseinheit 78 der ersten Vorrichtungseinheit 60. In Bezug auf den Transport der (Meth)Acrylsäure folgt die erste Vorrichtungseinheit 60 der zweiten Vorrichtungseinheit 78. Damit sind die beiden Vorrichtungseinheiten 78 und 60 miteinander verschachtelt.

10

Die Erfindung wird nun anhand nicht limitierender Beispiele näher erläutert.

BEISPIELE

15

Ausführungsbeispiele Acrylsäure- und Methacrylsäure-Kristallisation

20 In einer Vorrichtung entsprechend der Figur 1 mit einem Kratzkristaller zur Suspensionserzeugung und einer mechanischen Waschkolonne mit unten angeordnetem Kolben und oben angeordnetem Abzug der gereinigten Schmelze wurde Acrylsäure mit folgender Zusammensetzung (Tabelle 1) in den Kratzkühler vorgelegt.

Tabelle 1

Name		Vorlage
Farbzahl	-	>700
Wasser	%	0,540
Essigsäure	%	0,061
Furfural	%	0,052
Benzaldehyd	%	0,141
Propionsäure	%	0,049

Acrolein	%	0,0007
Protoanemonin	%	0,039
Acrylsäure	%	93,9
MEHQ	%	0,081
HQ	%	0,101
PZ	%	0,161
D-Acrylsäure	%	2,3
MSA	%	1,52
Sonstige	%	1,06

Zur Erhöhung der Verunreinigungskonzentration im Kratzkühler wurde zu Beginn zusätzlich ca. 8% Wasser zudosiert. Als Feed wurde Acrylsäure einer in Tabelle 2 dargestellten Zusammensetzung verwendet.

Tabelle 2

Name		Edukt
Farbzahl	-	3
Wasser	%	0,27
Essigsäure	%	0,026
Furfural	%	0,0119
Benzaldehyd	%	0,0023
Propionsäure	%	0,031
Acrolein	%	
Protoanemonin	%	0,0014
Acrylsäure	%	99,766
MEHQ	%	0,044
HQ	%	<0,001
PZ	%	<0,0001
D-Acrylsäure	%	0,09
MSA	%	<0,005
Sonstige	%	

Der Kratzkühler wurde abgekühlt, wobei es im Kratzkühler bei ca. 5°C zur Ausbildung einer Kristallschicht kam, die durch die umlaufenden Schaber im Kratzkühler zur Bildung einer Suspension abgeschabt wurde.

Die abfiltrierte Mutterlauge wurde stets vollständig in den Kratzkühler zurückgeführt. Dadurch konzentrierten alle Nebenkomponenten im Kreislauf auf, so dass während der Versuche der Acrylsäuregehalt im Kratzkühler stetig abnahm. Dies

wurde mit einer kontinuierlichen Absenkung der Kratzkühler-
temperatur auf etwa 2°C kompensiert, um eine stete Kris-
tallbildung wegen der Absenkung der Gleichgewichtstempere-
tur zu ermöglichen. Nach ca. 24 stündigem Betrieb wies die
5 flüssige Phase im Kristaller (=Filtrat aus der Waschkolon-
ne) die Zusammensetzung nach Tabelle 3 auf.

Tabelle 3

Name		Filtrat
Farbzahl	-	>700
Wasser	%	9,08
Essigsäure	%	0,178
Furfural	%	0,14
Benzaldehyd	%	0,18
Acrolein	%	0,115
Propionsäure	%	0,0018
Protoanemonin	%	0,06
Acrylsäure	%	85,8
MEHQ	%	0,219
HQ	%	0,115
PZ	%	0,167
D-Acrylsäure	%	0,3
MSA	%	2,1
Sonstige	%	1,56

Die aus dem Kristaller abgezogene Kristallsuspension wurde
10 in der Waschkolonne zu einem kompakten Kristallbett ver-
dichtet. An der Oberseite des Kristallbetts wurde dieses
mittels eines rotierenden Schabers abgeschabt, als Kris-
tallsuspension im Produktkreislauf umgepumpt und durch den
Wärmetauscher aufgeschmolzen. Ein Teil wurde zur Gegen-
15 stromwäsche in das Kristallbett zurückgeführt. Der andere
Teil wurde kontinuierlich als Produkt gewonnen. Exempla-
risch für die erreichten Produktqualitäten ist in der Ta-
belle 4 die Produktanalyse derjenigen Acrylsäure genannt,
die ca. 1 Stunde später als die Probe aus Tabelle 3 genom-
20 men wurde, also ca. 25 Stunden nach Versuchsbeginn.

Tabelle 4

Name		Produkt
------	--	---------

Farbzahl	-	8
Wasser	%	0,019
Essigsäure	%	0,011
Furfural	%	<0,0001
Benzaldehyd	%	<0,0001
Propionsäure	%	0,021
Acrolein	%	<0,0001
Protoanemonin	%	<0,0001
Acrylsäure	%	99,914
MEHQ	%	0,025*
HQ	%	<0,001
PZ	%	<0,0001
D-Acrylsäure	%	0,01
MSA	%	<0,005
Sonstige	%	-

*Produkt nachstabilisiert

Wie aus Tabelle 4 ersichtlich, ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren die Herstellung hochreiner Acrylsäure. Es wurden durchschnittlich 6 kg/h produziert.

- 5 Anstelle von Acrylsäure wurde in den Kratzkühler Methacrylsäure mit einer Zusammensetzung nach Tabelle 5 vorgelegt und zusätzlich ca. 2,5% Wasser zudosiert.

Tabelle 5

Name		Vorlage
Farbzahl	-	>700
Wasser	%	1,8
Hydroxy-Isobuttersäure	%	1,14
Methacrylamid	%	0,65
Methylmethacrylat	%	0,21
Methacrylsäure	%	95,0
Essigsäure	%	0,16
Iso-Buttersäure	%	<0,01
Acrylsäure	%	<0,01
Propionsäure	%	0,01
MeHQ	%	0,0281
HQ	%	0,0058

- 10 Methacrylsäure mit derselben Zusammensetzung nach Tabelle 5 wurde für die Versuche als Feed verwendet.

Der Kratzkühler wurde abgekühlt, wobei es im Kratzkühler bei ca. 9°C zur Ausbildung einer Kristallschicht kam, die durch die umlaufenden Schaber im Kratzkühler zur Bildung einer Suspension abgeschabt wurden.

- 5 Die abfiltrierte Mutterlauge wurde stets vollständig in den Kratzkühler zurückgeführt. Dadurch konzentrierten alle Nebenkomponenten im Kreislauf auf, so dass während der Versuche der Methacrylsäuregehalt im Kratzkühler stetig abnahm. Dies wurde mit einer kontinuierlichen Absenkung der Kratzkühlertemperatur auf etwa 6°C kompensiert, um eine stete Kristallbildung wegen der Absenkung der Gleichgewichtstemperatur zu ermöglichen. Nach ca. 4 stündigem Betrieb wies die flüssige Phase im Kristaller (=Filtrat aus der Waschkolonne) die Zusammensetzung nach Tabelle 6 auf.

15 Tabelle 6

Name		Filtrat
Farbzahl	-	>700
Wasser	%	5,5
Hydroxy-Isobuttersäure	%	2,2
Methacrylamid	%	1,00
Methylmethacrylat	%	0,32
Methacrylsäure	%	89,2
Essigsäure	%	0,3
Iso-Buttersäure	%	<0,01
Acrylsäure	%	<0,01
Propionsäure	%	0,01
MeHQ	%	0,0488
HQ	%	0,0053

- Die aus dem Kristaller abgezogene Kristallsuspension wurde in der Waschkolonne zu einem kompakten Kristallbett verdichtet. An der Oberseite des Kristallbetts wurde dieses mittels eines rotierenden Schabers abgeschabt, als Kristallsuspension im Produktkreislauf umgepumpt und durch den Wärmetauscher aufgeschmolzen. Ein Teil wurde zur Gegenstromwäsche in das Kristallbett zurückgeführt. Der andere Teil wurde kontinuierlich als Produkt gewonnen. Exempla-

risch für die erreichten Produktqualitäten ist in der Tabelle 7 die Produktanalyse derjenigen Methacrylsäure genannt, die ca. 1 Stunde später als die Probe aus Tabelle 6 genommen wurde, also ca. 5 Stunden nach Versuchsbeginn.

5 Tabelle 7

Name		Produkt
Farbzahl	-	53
Wasser	%	0,12
Hydroxy- Isobuttersäure	%	0,03
Methacrylamid	%	0,07
Methylmethacrylat	%	0,01
Methacrylsäure	%	99,8
Essigsäure	%	0,02
Iso-Buttersäure	%	<0,01
Acrylsäure	%	<0,01
Propionsäure	%	<0,01
MeHQ	%	0,0065
HQ	%	0,0074

Wie aus Tabelle 4 ersichtlich, ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren die Herstellung hochreiner Methacrylsäure. Es wurden durchschnittlich 6,5 kg/h produziert.

- 10 Die Konzentrationsangaben wurden per GC ermittelt. Die Farbzahl nach der Methode DIN-ISO 6271. Wasser wurde nach ASTM D 1364 und die Inhibitoren (MEHQ) nach ASTM D 3125 bestimmt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufreinigung von (Meth)Acrylsäure mit
einer Verfahrensstufe, welche folgende Verfahrensschritte umfasst:
5 a) (Meth)Acrylsäure wird aus einer Mutterlauge auskristallisiert;
b) kristallisierte (Meth)Acrylsäure wird von der Mutterlauge abgetrennt;
10 c) zumindest ein Teil der abgetrennten (Meth)Acrylsäurekristalle wird aufgeschmolzen;
und
d) der aufgeschmolzene Teil wird dem Schritt a) oder dem Schritt b) zumindest teilweise zurückgeführt.
15
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die kristallisierte (Meth)Acrylsäure im Gegenstrom von der zurückgeführten (Meth)Acrylsäure gewaschen wird.
20
3. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass abgetrennte (Meth)Acrylsäure in einem separaten Reinigungsverfahren gereinigt wird.
25
4. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die abgetrennte, kristallisierte (Meth)Acrylsäure aus Schritt b) zumindest teilweise in den Schritt a) zugeführt wird.
30

5. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die nach dem Schritt b) abgetrennte Mutterlauge zumindest teilweise in den Schritt a) zurückgeführt wird.

5

6. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, gekennzeichnet durch mindestens zwei Verfahrensstufen, die jeweils die Schritte a) bis d) aufweisen, wobei mindestens eines der folgenden Merkmale ($\alpha 1$) bis ($\alpha 4$) erfüllt ist:

10

($\alpha 1$) abgetrennte (Meth)Acrylsäure aus einer ersten Verfahrensstufe wird zumindest teilweise einer zweiten Verfahrensstufe zugeführt;

15

($\alpha 2$) abgetrennte (Meth)Acrylsäure aus einer zweiten Verfahrensstufe wird zumindest teilweise einer ersten Verfahrensstufe zugeführt;

($\alpha 3$) Mutterlauge einer ersten Verfahrensstufe wird zumindest teilweise einer zweiten Verfahrensstufe zugeführt;

20

($\alpha 4$) Mutterlauge einer zweiten Verfahrensstufe wird zumindest teilweise einer ersten Verfahrensstufe zugeführt.

25

7. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, gekennzeichnet durch

($\gamma 1$) Kristallisation von (Meth)Acrylsäure aus einem verunreinigten Roh-(Meth)Acrylsäurestrom aus einem Verfahren zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure,

- 5 (γ2) Abtrennen der (Meth)Acrylsäurekristalle aus der Mutterlauge mittels einer Waschkolonne, wobei man die Mutterlauge aus Schritt (γ2) zumindest teilweise in den Schritt (γ1) zurückführt, wobei der Roh-(Meth)Acrylsäurestrom eine Reinheit von <99,5 Gew.-% an (Meth)Acrylsäure aufweist.
- 10 8. Vorrichtung zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure umfassend als fluidleitend miteinander verbundene Komponenten einen (Meth)Acrylsäure-Reaktor, einen Quenchtower, eine Destillationsvorrichtung und eine Aufreinigungsvorrichtung, die eine Vorrichtungseinheit aufweist, welche die Merkmale (δ1) bis (δ4)
- 15 umfasst:
- (δ1) die Vorrichtungseinheit weist einen Kristallisationsbereich, einen Trennbereich, einen Aufschmelzer, und mindestens drei Führungen auf;
- 20 (δ2) der Kristallisationsbereich ist mit dem Trennbereich über eine erste Führung verbunden;
- (δ3) der Trennbereich ist mit dem Aufschmelzer über eine zweite Führung verbunden;
- 25 (δ4) der Aufschmelzer ist mit dem Kristallisationsbereich über eine dritte Führung oder mit dem Trennbereich über eine vierte Führung verbunden.
- 30 9. Vorrichtung nach Anspruch 8, wobei die Vorrichtungseinheit eine separate Reinigungsvorrichtung aufweist.

10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 oder 9, wobei der Trennbereich mit dem Kristallisationsbereich durch eine erste Rückführung für abgetrennte (Meth)Acrylsäure verbunden ist.

5

11. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 10, wobei der Trennbereich mit dem Kristallisationsbereich durch eine zweite Rückführung für abgetrennte Mutterlauge verbunden ist.

10

12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 bis 11, gekennzeichnet durch mindestens zwei Vorrichtungseinheiten gemäß den Merkmalen (δ1) bis (δ4), die durch mindestens eine Verbindungsleitung verbunden sind, wobei die Verbindungsleitung eine Zuleitung oder eine Rückleitung ist, und wobei mindestens eines der folgenden Merkmale (ε1) bis (ε4) erfüllt ist:

15

- (ε1) der Trennbereich einer ersten Vorrichtungseinheit ist über die Verbindungsleitung mit dem Kristallisationsbereich einer zweiten Vorrichtungseinheit verbunden;

20

- (ε2) der Aufschmelzer einer ersten Vorrichtungseinheit ist über die Verbindungsleitung mit dem Kristallisationsbereich einer zweiten Vorrichtungseinheit verbunden;

25

- (ε3) der Trennbereich einer zweiten Vorrichtungseinheit ist über die Verbindungsleitung mit dem Kristallisationsbereich einer ersten Vorrichtungseinheit verbunden;

30

- (ε4) der Aufschmelzer einer zweiten Vorrichtungseinheit ist über die Verbindungsleitung mit

dem Kristallisationsbereich einer ersten Vorrichtungseinheit verbunden.

- 5 13. (Meth)Acrylsäure, erhältlich nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7.
- 10 14. Fasern, Formkörper, Filme, Schäume, superabsorbierenden Polymere oder Hygieneartikel, mindestens basierend auf oder beinhaltend (Meth)Acrylsäure nach Anspruch 13.
- 15 15. Verwendung der (Meth)Acrylsäure nach Anspruch 13 in oder zur Herstellung von Fasern, Formkörpern, Filmen, Schäumen, superabsorbierenden Polymeren oder Hygieneartikeln.
- 20 16. Verwendung einer Vorrichtung, wie in einem der Ansprüche 8 bis 12 definiert, oder einer Aufreinigungsvorrichtung, wie in einem der Ansprüche 8 bis 12 definiert, oder eines Verfahrens, wie in einem der Ansprüche 1 bis 7 definiert, zur Herstellung von (Meth)Acrylsäure, die eine Reinheit von mehr als 90 Gew.-%, bevorzugt mehr als 95 Gew.-% und besonders bevorzugt mehr als 99,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die (Meth)Acrylsäure mit Verunreinigungen, aufweist.
- 25

Fig. 1:

5
10
15
20

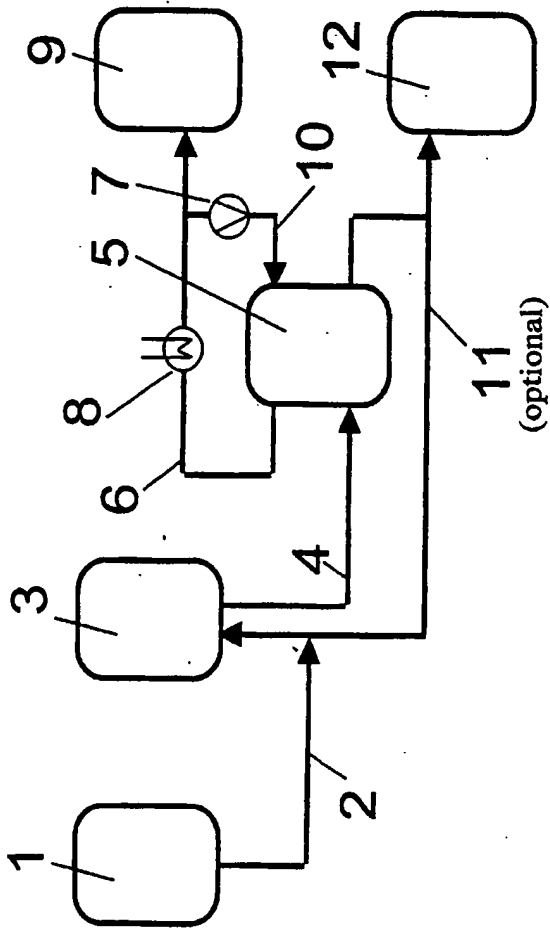


Fig. 2:

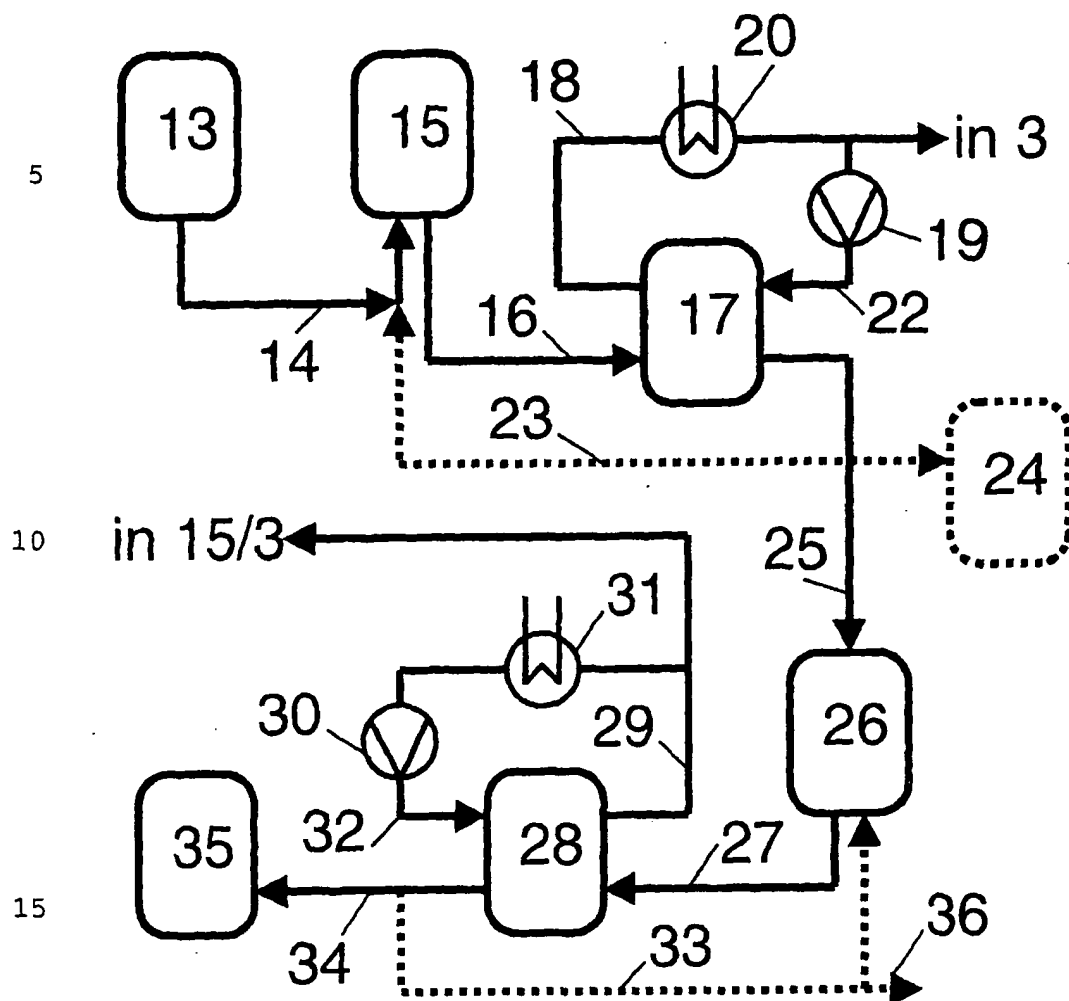
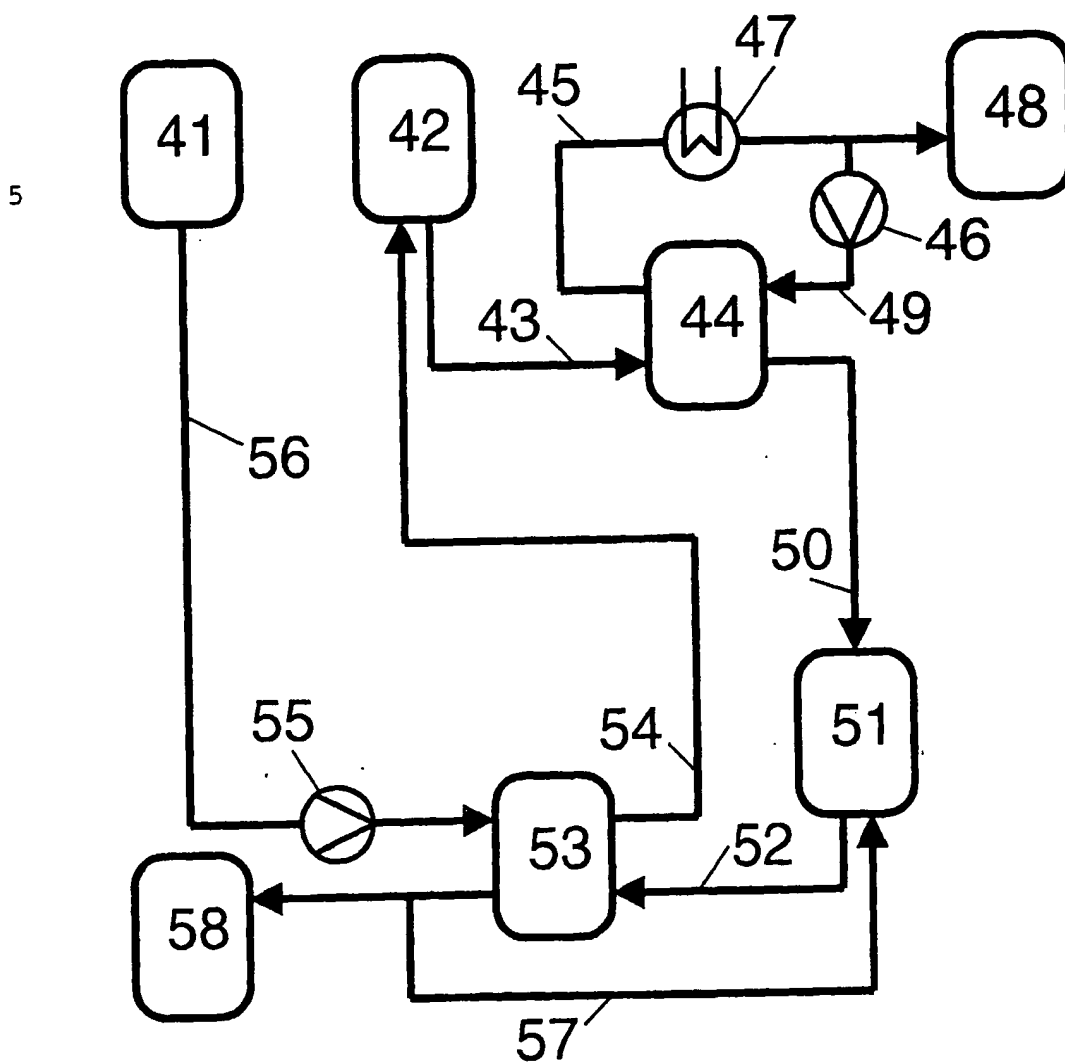


Fig. 3:



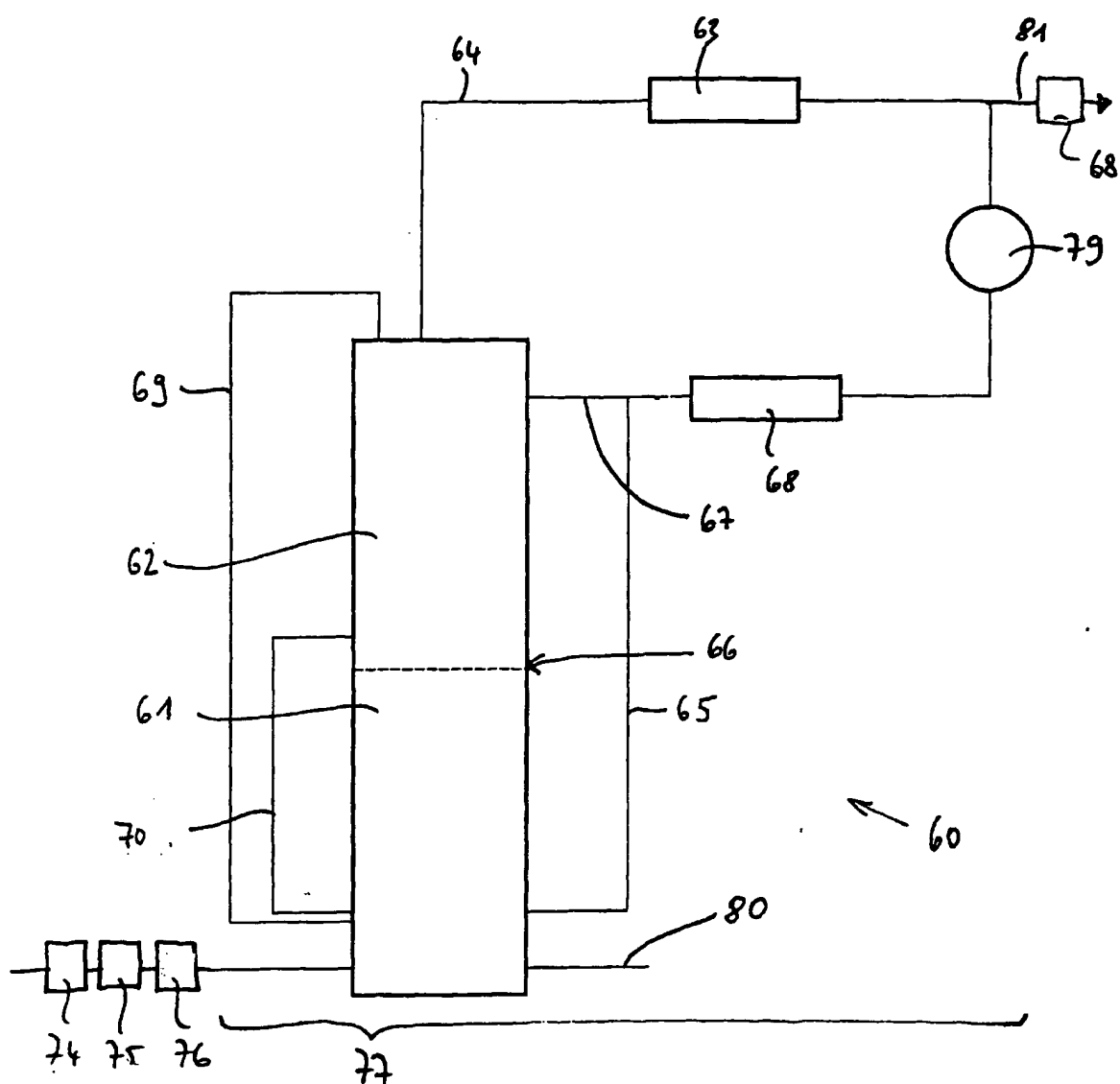


Fig. 4

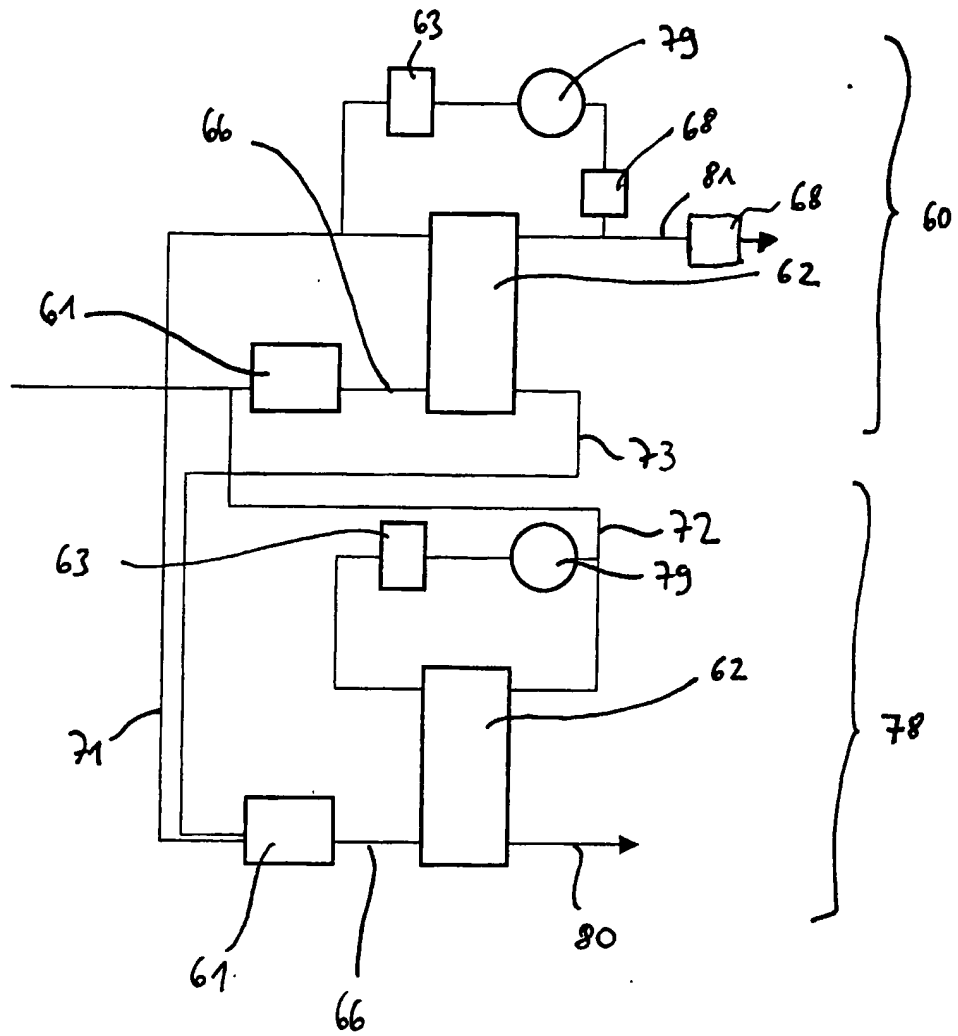


Fig. 5

77 ↗

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/00266

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C07C51/43 B01D3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 780 568 A (PASCOE RALPH F) 25 October 1988 (1988-10-25) column 2, line 5 - column 4, line 33	1-7, 13
A	DE 198 33 049 A (BASF AG) 27 January 2000 (2000-01-27) page 3, line 8 - line 32	1-16
P, A	WO 01 77056 A (MUELLER ENGEL KLAUS JOACHIM ; BASF AG (DE); ECK BERND (DE); BAUMANN) 18 October 2001 (2001-10-18) page 12, line 18 - page 13, line 9	1-16
X	US 3 361 695 A (HANS WOLF ET AL) 2 January 1968 (1968-01-02) column 1, line 33 - line 47	13-15

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 May 2002

Date of mailing of the international search report

28/05/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

O'Sullivan, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/00266

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4780568	A	25-10-1988	NONE	
DE 19833049	A	27-01-2000	DE 19833049 A1 BR 9912344 A CN 1311766 T WO 0005188 A1 EP 1098867 A1	27-01-2000 17-04-2001 05-09-2001 03-02-2000 16-05-2001
WO 0177056	A	18-10-2001	DE 10017903 A1 DE 10036881 A1 DE 10036880 A1 DE 10039025 A1 AU 4652801 A WO 0177056 A1 WO 0209839 A1	18-10-2001 07-02-2002 07-02-2002 21-02-2002 23-10-2001 18-10-2001 07-02-2002
US 3361695	A	02-01-1968	CH 402803 B CH 408416 B CH 605262 A DE 1419373 A1 FR 1325985 A GB 950153 A NL 278787 A	13-08-1965 28-02-1966 07-11-1968 03-05-1963 19-02-1964

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/00266

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C07C51/43 B01D3/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C07C B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 780 568 A (PASCOE RALPH F) 25. Oktober 1988 (1988-10-25) Spalte 2, Zeile 5 - Spalte 4, Zeile 33 ----	1-7, 13
A	DE 198 33 049 A (BASF AG) 27. Januar 2000 (2000-01-27) Seite 3, Zeile 8 - Zeile 32 ----	1-16
P, A	WO 01 77056 A (MUELLER ENGEL KLAUS JOACHIM ; BASF AG (DE); ECK BERND (DE); BAUMANN) 18. Oktober 2001 (2001-10-18) Seite 12, Zeile 18 - Seite 13, Zeile 9 ----	1-16
X	US 3 361 695 A (HANS WOLF ET AL) 2. Januar 1968 (1968-01-02) Spalte 1, Zeile 33 - Zeile 47 -----	13-15

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Mai 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

28/05/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

O'Sullivan, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/00266

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4780568	A	25-10-1988	KEINE	
DE 19833049	A	27-01-2000	DE 19833049 A1	27-01-2000
			BR 9912344 A	17-04-2001
			CN 1311766 T	05-09-2001
			WO 0005188 A1	03-02-2000
			EP 1098867 A1	16-05-2001
WO 0177056	A	18-10-2001	DE 10017903 A1	18-10-2001
			DE 10036881 A1	07-02-2002
			DE 10036880 A1	07-02-2002
			DE 10039025 A1	21-02-2002
			AU 4652801 A	23-10-2001
			WO 0177056 A1	18-10-2001
			WO 0209839 A1	07-02-2002
US 3361695	A	02-01-1968	CH 402803 B	13-08-1965
			CH 408416 B	28-02-1966
			CH 605262 A	
			DE 1419373 A1	07-11-1968
			FR 1325985 A	03-05-1963
			GB 950153 A	19-02-1964
			NL 278787 A	